# 《环境化学》讨论题整理(水部分)

来自 Xzonn 的小站 更新于 2021-01-10 21:03 · 渲染于 2021-01-11 13:05



# 目录

	明 1	兄
	文 2	E:
	某水样经分析测定含 Ca <sup>2+</sup> 和 Mg <sup>2+</sup> 的浓度分别为 29.0	
	mg/L 和 16.4 mg/L,求该水样的硬度(以 CaCO <sub>3</sub> 计,	
	单位为 mg/L) 。 2	
	对温度为 25 ℃的地面水水样作分析的结果是:总氨浓	
	度 $c_T = 10^{-4.05}$ mol/L, pH = 7.5, 并已知 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 的酸解离	
	常数 $K_a = 10^{-9.25}$ ,试通过计算确定水中对鱼类有毒性的	
	NH3 浓度是否超标(三级地面水水质标准为 0.02 mg/	
	L) 。 2	
	有一股含 0.4% NaOH	
	的工厂废水,现考虑加水调至 pH = 9.0	
	后稀释排放,求稀释倍数为多少?2	
	简述水体污染特征,水体污染机制有哪些? 3	
	天然水体自净的机制有哪些?有什么特征? 4	
	物理性水质指标主要有哪些?各自的含意是什	
	么? 5	
	化学性水质指标主要有哪些?各自的含意是什	
	么? 7	
	海洋中主要污染物的种类和来源有哪些? 9	
	河流中主要污染物的种类和来源有哪些?	
	湖泊中主要污染物的种类和来源有哪些?11	
	天然水体中所含腐殖质的来源有哪些? 腐殖质主要组分	
	有哪些? 12	
<u>د</u>	腐殖质在化学结构方面有什么特点? 有什么用	
参	途? 12	
	水体底泥中有哪些常见的化学沉积物,形成途径有哪	

些?	13
什么是生物降解作用?举例说明。	14
工业废水有什么特点,如何处置?	16
生活污水有什么特点,如何处置?	17
废水或污水的处理过程中,各级处理方法分别适用于	去
除水中哪一类污染物?	18
水处理中的膜技术有哪些类型? 相互间联系和区别:	怎
样?	19
试分析反渗透膜的原理, 举例说明有什么	Ŋ
用?	20
以下概念有什么区别和联系:溶解氧DO、化学需氧	量
COD、生物需氧量 BOD?	20
重金属在水体中的存在形态有何共性和区别? 2	21
影响重金属在水体中迁移的主要因素有哪些? 2	23
水体中胶体物质有哪些类型,各是什么形态? 2	24
天然水体中发生的吸附作用有哪些类型,有何	持
点?	24
试分析 "分配吸附机制"?2	25
什么是地下水? 地下水的水质特点及成因对应的环境	条
件是怎样的? 2	26
解释"生物富集",有哪些影响因素?2	27
POPs 包括哪些类型化合物,有什么特性? 2	28
地表水水质如何分级,如何确定水质级别? 2	29
饮用水水质要求有哪些主要指标? 试分析实验室去离	子
水、超纯水和饮用纯净水、矿泉水的区别? 3	30
<del>龙</del> 文龄	21

# 说明

本资料整理者: 张祥伟  $(1 \sim 3, 11 \sim 15)$  、朱颖  $(4 \sim 10)$  、刘毅  $(16 \sim 23)$  、屈玥坤  $(24 \sim 30)$  。在整理过程中参考了刘珂凡等人提供的整理资料,在此表示感谢。本资料的所有内容均为已有研究的整合,整理者不对资料的正确性提供保证。

# 正文

1. 某水样经分析测定含  $Ca^{2+}$ 和  $Mg^{2+}$ 的浓度分别为 29.0 mg/L 和 16.4 mg/L,求该水样的硬度(以  $CaCO_3$  计,单位为 mg/L)。

$$[Ca^{2+}] = \frac{29.0}{40.08} \text{ mmol/L} = 0.724 \text{ mmol/L},$$

$$[Mg^{2+}] = \frac{16.4}{24.31}$$
 mmol/L = 0.675 mmol/L.

$$H = (0.724 + 0.675) \times 100 \text{ mg/L} = 139.9 \text{ mg/L}.$$

2. 对温度为 25 °**C**的地面水水样作分析的结果是:总氨浓度  $c_T = 10^{-4.05}$  mol/L, pH = 7.5, 并已知 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的酸解离常数  $K_a = 10^{-9.25}$ ,试通过计算确定水中对鱼类有毒性的 NH<sub>3</sub> 浓度是否超标(三级地面水水质标准为 0.02 mg/L)。

NH<sub>4</sub>+ 的酸解反应为:

$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+, K_a = 10^{-9.25}$$
.

由平衡方程得:

[NH<sub>3</sub>] = 
$$c_T \frac{K_a}{K_a + [H^+]} = 10^{-4.05} \times \frac{10^{-9.25}}{10^{-9.25} + 10^{-7.5}} \text{ mol/L} = 1.56 \times 10^{-6} \text{ mol/L},$$

质量浓度为.

$$w = 1.56 \times 10^{-6} \times 17 \times 1000 \text{ mg/L} = 0.0265 \text{ mg/L} > 0.02 \text{ mg/L}.$$

故超标。

3. 有一股含 0.4% NaOH 的工厂废水,现考虑加水调至 pH = 9.0 后稀释排放,求稀释倍数为 多少?

取 1 L 水, 常温下水的密度  $\rho = 1$  g/cm<sup>3</sup>, 则 NaOH 含量为:

$$m = 1 \times 1000 \times 0.4\%$$
 g = 4 g,

物质的量浓度为.

$$c_0 = \frac{4}{40 \times 1} \text{ mol/L} = 0.1 \text{ mol/L}.$$

当 pH = 9.0 时,[H<sup>+</sup>] =  $10^{-9}$  mol/L,此时 [OH<sup>-</sup>] =  $10^{-5}$  mol/L  $\gg 10^{-9}$  mol/L,可忽略水的电离。

故 
$$c_1 = [OH^-] = 10^{-5} \text{ mol/L}$$
,稀释倍数为  $\frac{c_0}{c_1} = 10^4$ 。

# 4. 简述水体污染特征, 水体污染机制有哪些?

#### 定义

水体在一定范围内,具有自身调节和降低污染的能力,通常称之为水的自净能力。但是,当进入水体的外来杂质含量超过了这种自净能力时,就会使水质恶化,对人类环境和水的利用产生不良影响,这就是水的污染。 [1]

《中华人民共和国水污染防治法》中为"水污染"下了明确的定义,即水体因某种物质的介入,而导致其化学、物理、生物或者放射性等方面特性的改变,从而影响水的有效利用,危害人类健康或者破坏生态环境,造成水质恶化的现象。

水的污染有两类:一类是自然污染,另一类是人为污染。

自然污染主要是自然原因造成的。例如,特殊的地质条件使某些地区有某种化学元素的大量富集,天然植物的腐烂过程中产生某种有害物质,以及降雨淋洗大气和地面后挟带各种物质流入水体等,都会影响当地水质。通常把由于自然原因而造成的水中杂质含量称为自然本底值或背景水平。

人为污染是人类生活和生产活动中产生的废物对水的污染。它们包括生活污水、工业废水、农田排水和矿山排水等。此外,废渣和垃圾堆积在土地上或倾倒在水中、岸边,废气排放到大气中,经降雨淋洗和地面径流后各种杂质又流入水体,这些都会造成水的污染。

#### 特征

- 水体物理因素恶化。
- 污染物富集或转化为毒性更大的物质。
- 群落结构脆弱,可能会出现单一生物区系。

#### 河流污染特征.

污染程度随径流量变化:河流的径流量和排入河流中的污水、污物量决定了稀释比。在排污量相同的情况下,如果河流的径流量大,污染程度就轻,反之就重。河流的径流量随时间而变化,因此河流的污染程度也随时间而变化。

污染物扩散快:河水是流动的,上游遭受污染会很快影响到下游。从污染对水生生物的生活习性(如鱼的洄游)的影响来看,一段河流受到污染,可以影响到整个河道生态环境。因此,河流污染影响范围不限于污染发生区及其下游地区。

污染影响大:河流是主要的饮用水源,河水中的污染物可以通过饮水危害人类,不但如此,河流还可以通过 食物链和通过河水灌溉农田危害人类。

#### 湖泊污染特征.

湖泊、水库是陆地上水交换缓慢的水体,其中非排水湖(如里海)对入湖物质的积累状况与海洋相同。排水湖也常因流速慢、流量小,某些污染物会长期停留湖中,发生量的积累和质的变化,改变水体状况和造成危害。

#### 海洋污染特征.

污染源多而复杂:除了在海上航行的船只、海上油井外,还有沿海和内陆地区的城市和工矿企业排放的污染物,最后大都进入海洋。如陆地上的污染物可通过河流进入海洋。大气污染物也可以通过气流运行到海洋上空,随雨水降入海洋。海水中检测出的 DDT,大部是通过大气进入海域的。

污染的持续性强,危害性大:海洋是各地区污染物的最后归宿。污染物进入海洋后,很难再转移出去。不能溶解和不易分解的污染物(如重金属和有机氯农药等),便在海洋中积累起来,数量逐年增多,还能通过迁移转化而扩大危害。据估计,目前已有 100 万吨以上的 DDT 进入海洋,被海洋生物所富集,对人类构成了潜在的威

胁。

污染范围大: 世界上的各个海洋是互相沟通的,海水也在不停地运动着,污染物在海洋中可以扩散到任何角落。海洋环境中原来不存在多氯联苯,现在可从在北冰洋和南极洲捕获的鲸鱼体中检出,也可以在太平洋复活节岛附近海域采集到的浮游生物体中检出,可见,这种污染物已由近岸扩散到远洋。

#### 地下水污染特征:

地下水和地表水都是水资源的组成部分,两者互相转化,是难以截然分开的。地下水具有水质洁净,分布广泛,温度变化小,利于储存和开采等特点,愈来愈成为城镇、工业区,尤其是干旱和半干旱地区的主要供水水源。

在中国,据80个大中城市统计,以地下水作为供水水源的城市占60%以上,如北京、沈阳、西安、银川、石家庄、济南等。近年来,这些城市的地下水都遭到不同程度的污染,污染物主要来自工业废水和生活污水。地下水硬度升高,并且含有酚、硝酸盐、汞、铬、砷、锰、氰等。因为过量开采,造成大面积地下水位下降,甚至引起局部地区地面沉降。

#### 机制

- 物理作用. 改变物理性状、空间位置。
- 化学、物理化学作用: 化学成分间作用、化学形态变化, 但未参与生物作用。
- 生物作用: 生物的生化作用、食物链的传递作用、转化作用和富集作用。

#### 5. 天然水体自净的机制有哪些? 有什么特征?

#### 机制

通过一系列的物理、化学和生物学变化,污染物质被分散、分离或分解,最后,水体基本上恢复到原来状态,这个自然净化的过程叫做水体自净。<sup>[1]</sup>

水体自净的过程十分复杂、受很多因素的影响。从机理上看,水体自净主要由下列几种过程组成.

- 物理过程: 包括稀释、扩散、挥发、沉淀和上浮等过程。
- 化学和物理化学过程: 包括中和、絮凝、吸附、络合、氧化和还原等过程。
- 生物学和生物化学过程: 进入水体中的污染物质, 被水生生物吸附、吸收、吞食消化等, 特别是有机物质, 由于水中微生物的代谢活动而被氧化分解并转化为无机物的过程。

在实际水体中,以上几个过程常互相交织在一起进行。从水体污染控制的角度来看,水体对废水的稀释、扩散以及生物化学降解是水体自净的几个主要过程。

#### 过程

**废水在水体中的稀释和扩散**:稀释实际上只是将废水中的污染物质扩散到水体中去,从而降低这些物质在水中的想对浓度。单纯的稀释过程并不能除去污染物质。推流和扩散是两种同时存在而又相互影响的运动形式,由此而产生河流中污染物质的浓度从排入口到下游逐渐降低的稀释现象。

#### 影响因素:

- 河流. 流量与废水量之比、水文条件。
- 湖泊: 水流方向、风向、风力、水温。

**水体的生化自净**(耗氧与复氧作用):废水进入河流后,除得到稀释外,其中的有机污染物还会在水中微生物的作用下进行氧化分解,逐渐变成无机物质。这一过程称为水体的生化自净。在有机物被微生物氧化分解的过程中需要消耗一定数量的氧。这部分氧用于碳化作用和硝化作用之中。除此之外,废水中的还原性物质

(如  $SO_3^{2-}$  等) 和水底沉积的淤泥在分解时,以及一些水生植物在夜间呼吸时,都要从水中吸收氧气,从而消耗和降低水中的溶解氧 (DO) 含量。

水体中的氧气在被消耗的同时,又逐渐得到补充和恢复。这就是水体中的耗氧和复氧过程。一般情况下,邻近排入口的各点,溶解氧逐渐减少。这是因为废水排入后,河水中有机物较多,在生物氧化中需要较多的氧,它的耗氧速率超过了河流的复氧速率。随着河水中有机物的逐渐氧化分解,耗氧速率逐渐降低。在排入口下游某点处会出现耗氧速率与复氧速率相等的情况。此时水中溶解氧的含量最低,这一点称为最缺氧点(氧垂点)。过了这一点以后,溶解氧又逐渐回升,即复氧速率大于耗氧速率。如果不另外受到新的污染,河水中的溶解氧会逐渐恢复到废水排入口之前的含量。

假如以各点离排水口的距离或水流到该点的时间为横坐标、溶解氧量为纵坐标,就可以得到一条氧垂曲线。如果河流受到有机物污染的量低于它的自净能力,这条曲线的最缺氧点的溶解氧量将大于零,河水始终呈现有氧状态。反之,靠近最缺氧点的一段河流将出现无氧状态。这时,有机污染物将进行厌氧分解,河水发黑发臭,水环境质量恶化。

#### 影响因素.

- 易氧化有机物被化学氧化分解。
- 生化氧化分解。
- 含氮有机物的硝化过程。

#### 重金属的转化.

- 重金属化合物的沉淀-溶解作用. 与迁移能力有关。
- 重金属的还原氧化作用。
- 重金属的络合作用: 羟基的络合过程。
- 胶体化学吸附转化: 是将重金属转为固相的主要途径。

#### 特征

- 污染物浓度逐渐下降。
- 污染物毒性降低。
- 重金属:溶解态→被吸附→不溶性化合物→底泥。
- 复杂有机物 → 简单有机物。
- 不稳定化合物 → 稳定化合物。
- 溶解氧经急剧下降 → 最低点 → 缓缓上升。
- 生物种群趋于正常分布。

#### 6. 物理性水质指标主要有哪些? 各自的含意是什么?

#### 指标

感官物理性状指标,如温度、色度、臭和味、浑浊度和透明度等。<sup>[1]</sup> 其他物理性水质指标,如总固体、悬浮固体、溶解固体、可沉固体和电导率(电阻率)等。

#### 含义

**臭和味**:由于水中有机物质的分解、溶解气体、矿物成分和沟渠污物等原因而产生的水臭成为天然臭气,由某些工业污水所引起的成为人为臭气。臭气强度一般分为六级,鉴定时又分为冷嗅和热嗅两种方法。前者规定在20℃时嗅气味、后者为60℃。

若水中含有矿物质和无机盐时, 便会产生水味。一般仅对极为清洁的水或已经消毒的水进行测定。作为饮

用水时应无异嗅和异味。在工业给水中,一般对嗅和味无严格要求。测定水味时,将水热至 30 ℃,用口含数分钟,同时述其酸甜苦咸涩等味。

**浑浊度**: 水中的不溶解物质对光线透过时所产生的的阻碍程度。由于水中有不溶解物质的存在,使通过水样的一部分光线被吸收或被散射了,而不是全部呈直线穿透。因此,浑浊现象是水的一种光学性质。将 1 L 蒸馏水中含有 1 mg 标准粒径的 SiO<sub>2</sub> 称为 1 个浑浊度单位或 1 度。

测定仪器是光电浊度计,它是依照光线的散射原理制成的。散射光强度与悬浮颗粒的大小和总数成比例,即与浑浊度成比例,散射光的强度愈大,表示浑浊度愈高。这种在散射浊度计上测得的浑浊度称为散射浊度单位 (NTU)。

**颜色**: 水的颜色有真色和表色之分。真色是由于水中所含溶解物质或胶体物质所致,即除去水中悬浮物质后 所呈现的颜色。表色则包括由溶解物质、胶体物质和悬浮物质共同引起的颜色。

通常只对天然水和用水作真色的测定。水样如较混浊,应事先静止澄清或用离心法除去浑浊物质,但不能用 滤纸过滤。

测定的方法是用铂钴标准比色法。先用氯铂酸钾  $(K_2PtCl_6)$  和氯化钴  $(CoCl_2 \cdot 6H_2O)$  配成与天然水黄色 色调相同的标准比色系列,然后将水样与此标准系列进行比色,结果以 "度" 表示。1L 水中含有相当于 1 mg 铂时所产生的的颜色规定为 1 度,亦称 1 个真色单位(TCU)。

对于废水和污水的颜色不作真色测定,而常用文字描述其表色。必要时也可辅以稀释倍数法。也有用分光光度法进行颜色测定的。

透明度:透明度是表示水的透明程度的指标,它同浑浊度的意义恰是相反的。但二者反映的却是同一事物,都表明水中杂质对透过光线的阻碍程度。若把某种物体或图象作为观察对象,隔水层俯视并变化水层高度,达到恰能看清观察对象为止,此时的水层高度即作为水的透明度。其单位用 cm 或 m 表示。

**固体**:在一定的温度下将一定体积的水样蒸发至干时所残余的固体物质的总量,因此有时也称作"蒸发残渣"。常用的蒸发烘干温度为 103~105 ℃。在此温度下烘干的残渣保留结晶水和部分吸着水,重碳酸盐转变为碳酸盐,而有机物挥发逸失甚少。这样所得的残渣总量称为"总固体"(TS),结果以 mg/L 计。

水中固体按其溶解性能可分为 "溶解固体" (DS) 和 "悬浮固体" (SS) 。如果对水样经过过滤操作,则滤液 (包括溶解物质和一部分胶体物质) 在 103~105 ℃下烘干后的残渣就是溶解固体量,也称为 "总可滤残渣"; 而滤渣 (包括悬浮物质和另一部分胶体物质) 经烘干后的重量就是悬浮固体量,也称作 "总不可滤残渣"。

水中固体还可根据其挥发性能分为"挥发性固体" (VS) 和"固定性固体" (FS)。挥发性固体是指在一定的温度下 (通常用 600 ℃),将水样中经蒸发干燥后的固体灼烧而失去的质量,故亦称"灼烧减重"。它可以约略代表水中的有机物质的含量,因为在此温度下,有机物质将全部被分解为二氧化碳、水蒸气和其他气体而挥发,而无机盐类的分解和挥发则很少。做稍后参与物质的质量,则称为固定性固体,它可代表无机物质含量的多少。

**电导率**: 水中溶解的盐类都是以离子状态存在的,它们都具有一定的导电能力。水的导电能力可用电导率来量度。水中所含溶解盐越多,水中的离子数目也越多,水的电导率就越高。

电导率亦称比电导。它是指 25 ℃时,长 1 m、横截面积为 1 m<sup>2</sup> 水中的电导值,通常用根据惠斯登电桥原理制成的电导仪来量测,单位是 S/m。

电导是电阻的倒数。因此,习惯上水中溶解盐的多少常用电阻率来量度。所谓水的电阻率是指相距 1 cm、面积各为  $1 \text{ cm}^2$ 的两片平行板电极,将它们插入被测水中时的电阻值。电阻率越高,表示水中的溶解盐含量越少。电阻率的单位是  $\Omega \cdot \text{cm}$ 。

# 7. 化学性水质指标主要有哪些? 各自的含意是什么?

#### 指标

一般化学性水质指标,如 pH、碱度、硬度、各种阳离子、各种阴离子、总含盐量和一般有机物质等。<sup>[1]</sup>有毒化学性水质指标,如各种重金属、氰化物、多环芳烃、各种农药等。

氧平衡指标,如溶解氧 (DO)、化学需氧量 (COD)、生化需氧量 (BOD)和总需氧量 (TOD)等。植物营养物质,如总氮、总磷等。

#### 含义

**总含盐量**:水中所含各种溶解性矿物盐类的总量称为水的总含盐量,也称总矿化度。总含盐量的测定一般只用于天然水。污水成分复杂,通常不做总含盐量测定。水的总含盐量与溶解固体之间有着一定的关系。总含盐量约等于测得的溶解固体的量再加上水中原有 HCO<sub>3</sub>-含量的一半。

天 然 水 中 主 要 阳 离 子 有: Ca<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Sr<sup>2+</sup> 等 等; 主 要 阴 离 子 有: HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>、F<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、HSiO<sub>3</sub><sup>-</sup>、HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>、H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>-</sup> 等等。

测定方法: 离子色谱、原子吸收、等离子光谱。根据溶液电中性原则,总含盐量的实际分析误差值不应超过 5%。

**碱度**: 水的碱度是指是接受质子的能力。这个能力的大小可以由水中所有能与强酸发生中和作用的物质所接受质子的总量来量度。因此,水的碱度也就是水中所有能与强酸相作用的物质所接受的  $H^+$  的 "物质的量" 之总和。这类物质应包括各种强碱、弱碱和强碱弱酸盐,也包括有机碱等。天然水中  $HCO_3^-$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $OH^-$  是最主要的致碱阴离子。

水的碱度、酸度(指水释放质子的能力)和 pH 都是反映水的酸碱性质的水质指标。pH 反映的是水的酸碱性强度(pH 越高碱性越强, pH 越低酸性越强), 而碱度、酸度则是反映水中致碱、致酸物质的数量。

测定方法:中和滴定法。用标准浓度的盐酸溶液滴定水样,分别以酚酞 (pH=8.3) 、甲基橙 (pH=4.4) 做指示剂,计算滴定耗用的酸液量,即可得到水样的酚酞碱度 P 和甲基橙碱度(即总碱度 T)。

**硬度**: 水的硬度是由于水中存在某些二价金属离子而产生的,它们能与肥皂作用生成沉淀,与水中某些阴离子化合生成水垢。最重要的致硬金属离子是  $Ca^{2+}$  和  $Mg^{2+}$ 。

与阳离子化合的阴离子有:引起暂时硬度(碳酸盐硬度)的 $CO_3^{2-}$ 、 $HCO_3^{-}$ ,引起永久硬度(非碳酸盐硬度)的 $SO_4^{2-}$ 、Cl、 $NO_3^{-}$ 、 $SiO_3^{2-}$ 等。碳酸盐硬度经煮沸可除去;非碳酸盐硬度不受加热的影响。两者之和也为总硬度。

负硬度由钠、钾的碳酸盐和重碳酸盐构成,不致硬,不是硬度,而且还能抵消一部分硬度。

测定方法: EDTA 滴定法。

酸度. 指水中能与强碱发生中和作用的物质总量。总酸度包括.

- 强酸: HCl、HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>等;
- 弱酸: CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>S 及有机酸:
- 强酸弱碱盐: FeCl<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>等;

总酸度≠氢离子浓度。测定方法,中和滴定法。

#### 酸根离子.

硫酸根  $SO_4^{2-}$ . 水垢的重要阴离子. 可转化成  $H_2S$ . 有恶臭和腐蚀现象。

氯离子  $Cl^-$ : 海水达到 18000 mg/L, 一般淡水数十到数百 mg/L, 超过 500 ~ 1000 mg/L 时有明显的咸味。硝酸根  $NO_3$ <sup>-</sup>. 主要来源于有机物的生物降解。

**铁**: 铁在水中以二价和三价铁的各种化合物形式存在。地表水中,铁以三价铁形式存在,可形成氢氧化铁沉 淀或胶体微粒。地下水中,铁以二价铁的形式,可达数十 mg/L。

沼泽水中铁可能以有机铁的形式存在。易生成沉淀或锈斑、水垢组成物。

**锰**: 常与铁伴随,许多表现与铁相似。在饮用水比铁的危害性大。在水中以二价形式存在。有机锰会使水质变坏,带有异味。

测定方法: 比色法。

硅酸: 天然水中含量在6~120 mg/L 之间: 地下水比地表水中多。

存在形态: 单分子的正硅酸  $H_4SiO_4[Si(OH)_4]$ , 可电离成  $SiO(OH)_3$  等。在高浓度、低 pH 时,可聚合为多核络合物、高分子化合物以至胶体微粒。

是水垢的主要离子, 且难以去除。

**化学需氧量和耗氧量**:水中的有机物质种类繁多、组成复杂,而且往往含量较低,因此要想对各种有机物质进行逐个分别鉴定时很困难的。目前最为普遍使用的和最具重要意义的有机物质综合性指标是化学需氧量、耗氧量和生物化学需氧量三种。

化学需氧量和耗氧量在有些文献、书刊中统称为耗氧量或化学耗氧量。它的定义是:在一定严格的条件下,水中各种有机物质与外加的强氧化剂(如  $K_2Cr_2O_7$ 、 $KMnO_4$ )作用时所消耗的氧化剂量,结果用氧的 mg/L 数来表示。根据所加强氧化剂的不同,它们分别称为重铬酸钾耗氧量(习惯上称为化学需氧量,简写为 COD 或  $COD_{Cr}$ )和高锰酸钾耗氧量(习惯上称为耗氧量,简写为 OC,也称为高锰酸盐指数,简写为  $COD_{Mn}$ )。

重铬酸钾法是水样在强酸性条件下,加热回流 2 小时(有时还加入催化剂),使有机物质与重铬酸钾充分作用被氧化的情况下测定的,因此,它可将水中的绝大部分有机物质氧化,但对于苯、甲苯及吡啶等多环芳烃或杂环类化合物则较难氧化。严格说来,化学需氧量也包括了水中存在的无机性还原物质。通常因废水中有机物的数量大大多于无机性还原物质的量,故在一般情况下,化学需氧量可以用来代表废水中有机物质的总量。

高锰酸钾法测定比较快速,但不能代表水中有机物质的全部含量。一般来说,在测定条件下,水中不含氮的 有机物质易被高锰酸钾氧化,而含氮的有机物就较难分解。因此,耗氧量适用于测定天然水和含容易被氧化的有 机物的一般废水,而成分较复杂的有机工业废水则常测定化学需氧量。

注意事项.

COD 反映了水中受还原性物质污染的程度,其值内还包括水中无机性还原物质,如亚硝酸盐、硫化物、亚铁盐等。

COD 测定方法对化学难分解有机物质,如苯、甲苯、吡啶类、芳香族化合物等,不能或不完全被反映。

COD 测定过程中,氧化剂的种类和浓度、反应溶液的酸度、试剂加入的顺序、反应时间和温度等条件对测定结果均有影响,因此必须严格按步骤操作。

生物化学需氧量:在有氧的条件下,水中可分解的有机物由于好氧微生物(主要是好氧细菌)的作用被氧化分解而无机化,这个过程所需要的氧量叫做生物化学需氧量,简称生化需氧量(BOD),结果以氧的 mg/L 表示。

生化需氧量测定是一种生物化学的测定方法,能尽可能地在和天然条件相似的情况下确定微生物利用废水中的有机物时所消耗的氧量,从而间接表示出有机物的含量。显然,在生化需氧量所表示的有机物中,不包括不可分解的有机物(或称难生物降解有机物),也不包括变成残渣的那部分有机物。因此,它并不是水中有机物的全部,而只是其中一部分。尽管如此,生化需氧量仍然是环境工程中最广泛采用的有机物测定方法之一。

总有机碳和总需氧量. 将水样在 900~950 ℃高温下燃烧. 有机物质中的碳即被氧化成 CO<sub>2</sub>, 测量所产生

的  $CO_2$  量,即可求出水样的总有机碳值,单位常以碳的 mg/L 计。水中的无机碳在此高温下也会转化成  $CO_2$ ,故测定时须采取措施去除无机碳的干扰。

总需氧量是指水样中的有机物,在 900 ℃高温下燃烧变成稳定的氧化物时所需的氧量,结果以氧的 mg/L 表示。

总有机碳和总需氧量都几乎可以反应水中有机物质的总量,但个别相当耐久的有机化合物不易被燃烧氧化, 故测定值均略低于理论值。它们的测定简便快速,且可连续自动监测,但仪器较为昂贵。

总氮和总磷: 是表征水体含植物营养物质水平的水质指标。

总磷构成:在天然水和污(废)水中,磷主要以各种磷酸盐和有机磷化合物(如磷脂等)的形式存在,磷也存在于腐殖质、水生生物中。

总氮构成:包括氨氮、亚硝氮、硝氮、凯氏氮等。一般情况下,污水中有机氮、氨氮含量高,而硝态氮低; 地下水、地表水中的氮以硝态氮为主。

凯氏氮:以基耶达法测定的含氮量,包括氨氮和在此条件下能转化为铵盐而被测定的有机氮化合物,如蛋白质、氨基酸、肽、核酸、尿素及合成的氮为-3价形态的有机氮化合物,但不包括叠氮化合物、硝基化合物等。

分光光度法: 样品经预处理, 使水中各种形态的氮和磷转化为硝酸盐和正磷酸盐, 使用分光光度计, 在一定的紫外或可见光波长下, 测定水样的吸光度, 折算为总氮、总磷浓度。

离子色谱法:基于离子交换原理,连续对共存多种阴离子和阳离子进行分离、定性和定量的分析。以无机阴离子混合物为主要分析对象。

# 8. 海洋中主要污染物的种类和来源有哪些?

污染海洋的物质众多,从形态上分有废水、废渣和废气。根据污染物的性质和毒性,以及对海洋环境造成危害的方式,大致可以把污染物的种类分为以下几类。

#### 碳氢化合物. 主要指石油。

测定方法.

- 产生:运输中的泄漏,炼油厂废油输入海洋,海上事故,船用内燃机燃料的不完全燃烧和邮轮压舱水的排放。
- 防治: 化学分散剂: 化学凝油剂: 引燃法: 细菌分解法。
- 包括:原油和从原油中分馏出来的溶剂油、汽油、煤油、柴油、润滑油、石蜡、沥青等等,以及经过裂化、催化而成的各种产品。
- 目前每年排入海洋的石油污染物约1千万吨,主要是由工业生产,包括海上油井管道泄漏、油轮事故、船舶排污等造成的,特别是一些突发性的事故,一次泄漏的石油量可达10万吨以上,这种情况的出现,大片海水被油膜覆盖,将促使海洋生物大量死亡,严重影响海产品的价值,以及其他海上活动。

#### 海洋中的重金属.

- 包括: 汞、铜、锌、钴、镉、铬等重金属, 砷、硫、磷等非金属以及各种酸和碱。
- 由人类活动而进入海洋的汞,每年可达万吨,已大大超过全世界每年生产约9千吨汞的记录。
- 镉的年产量约 1.5 万吨,据调查镉对海洋的污染量远大于汞。
- 随着工农业的发展,通过各种途径进入海洋的某些重金属和非金属,以及酸碱等的量,呈增长趋势,加速了对海洋的污染。

#### 合成有机化合物(含农药): 脂溶性,不断富集。

• 包括有农业上大量使用含有汞、铜以及有机氯等成分的除草剂、灭虫剂,以及工业上应用的多氯酸苯

等。

• 这一类农药具有很强的毒性,进入海洋经海洋生物体的富集作用,通过食物链进入人体,产生的危害性就更大,每年因此中毒的人数多达 10 万人以上,人类所患的一些新型的癌症与此也有密切关系。

#### 营养物质. 富营养化, 水华, 赤潮。

- 有机物质和营养盐类. 这类物质比较繁杂,包括工业排出的纤维素、糖醛、油脂,生活污水的粪便、洗涤剂和食物残渣,以及化肥的残液等。
- 这些物质进入海洋,造成海水的富营养化,能促使某些生物急剧繁殖,大量消耗海水中的氧气,易形成赤潮,继而引起大批鱼虾贝类的死亡。

#### 放射性核素.

- 天然放射源.
  - 。 三大天然放射系: 铀系, 锕系, 钍系。
  - 。 宇宙射线与大气元素或其他物质作用的产物: 大气中的  $O_2$  和  $N_2$  在宇宙射线下, 原子核发生裂变而产生的。
  - 。 海洋中不成系的长寿命放射性核素。
- 人工放射源.
  - 。 核武器爆炸。
  - 。 核动力舰船和原子能工厂排放的放射性废物。
  - 。高水平固体放射性废物向海洋的投放。
  - 。 放射性核素的应用和事故。
- 据估计目前进入海洋中的放射性物质总量为2~6亿居里,这个量的绝对值是相当大的,由于海洋水体 庞大,在海水中的分布极不均匀,在较强放射性水域中,海洋生物通过体表吸附或通过食物进入消化系 统,并逐渐积累在器官中,通过食物链作用传递给人类。

#### 海洋垃圾.

- 海洋垃圾是指海洋和海岸环境中具持久性的、人造的或经加工的固体废弃物。主要是工业和城市垃圾、 船舶废弃物、工程渣土和疏浚物等。
- 据估计,全世界每年产生各类固体废弃物约百亿吨,若1%进入海洋,其量也达亿吨。
- 这些海洋垃圾一部分停留在海滩上,一部分可漂浮在海面或沉入海底。
- 海洋垃圾影响海洋景观,威胁航行安全,并对海洋生态系统的健康产生影响,进而对海洋经济产生负面效应。
- 分类.
  - 。 海面漂浮垃圾. 主要为塑料袋、漂浮木块、浮标和塑料瓶等。
  - 海滩垃圾.主要为塑料袋、烟头、聚苯乙烯塑料泡沫快餐盒、海网和玻璃瓶等。
  - 。 海底垃圾, 主要为玻璃瓶、塑料袋、饮料罐和渔网等。

#### 废热.

工业排出的热废水造成海洋的热污染,在局部海域,如有比原正常水温高出4摄氏度以上的热废水常年流入时,就会产生热污染,将破坏生态平衡和减少水中溶解氧。水温高还会使氰化物、重金属离子等污染物的毒性增强。

# 9. 河流中主要污染物的种类和来源有哪些?

工业废水: 它的特点是水质和水量因生产品种、工艺和生产规模等的不同差别很大。如钢厂每炼1t钢排出约200~250t废水,其中主要含无机物,而造纸厂生产1t纸约需250~500t水,其中主要含有机物。

另一特点是,除冷却水外,都含有生产原料、中间产品和终产品。对水体污染影响较大的工业废水主要来自 冶金、化工、电镀、造纸、印染、制革等企业。

**生活污水**:是居民日常生活中产生的废水,其中主要为粪尿和洗涤污水,水中含有机物及肠道病原菌、病毒和寄生虫卵等。粪便是生活污水中氮的主要来源。近年来大量使用含磷洗涤剂,使污水磷的含量显著增加,从而生活污水为水生植物提供了大量的营养物质。雨雪淋洗城市大气中的污染物和冲淋建筑物、地面、废渣、垃圾而形成的城市径流,也是生活污水的组成部分。来自医疗单位的污水,包括病人的生活污水和医疗废水,含有大量的病原体及各种医疗、诊断用的物质,是一类特殊的生活污水。

**农业污水**: 是指农牧业生产排出的污水及雨水或灌溉水流过农田表面后或经农田渗漏排出的水。农业污水主要含有氮、磷、钾等化肥,各种农药,粪尿等有机物,人畜肠道病原体及一些难溶性固体和盐分等。

#### 10. 湖泊中主要污染物的种类和来源有哪些?

湖泊、水库是陆地上水交换缓慢的水体,其中非排水湖(如里海)对入湖物质的积累状况与海洋相同。排水湖也常因流速慢、流量小,某些污染物会长期停留湖中,发生量的积累和质的变化,改变水体状况和造成危害。

**氮、磷引起的富营养化**: 富营养化是湖泊的主要污染问题。湖泊富营养化可分为天然富营养化和人为富营养化。(见图 1)

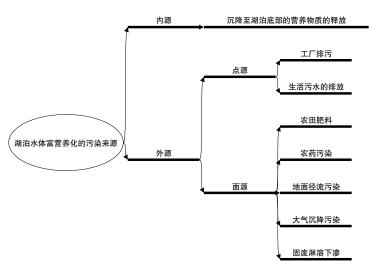


图 1 湖泊水体富营养化的污染来源

人为富营养化是当代湖泊富营养化的主要因素。人类出于经济生产的需要忽视自然规律,一方面以点、面源形式通过河渠、径流等水文过程向水体排放生活、工业和农业废水,另一方面又采取种种措施破坏水生植被(如水产养殖)、缩小湖体自净容量、在沿岸带进行各种工农业生产活动(如围星、筑堤),从而加剧了湖泊富营养化进程。

**有毒有机物**:随着工农业生产的发展,越来越多的有机污染物通过"三废"排放,大气降雨,地面径流冲刷等各种途径进入湖泊。生物迁移和转化是湖泊系统中有毒有机污染物产生危害的重要方式,这些物质一般具有疏水性,可以在生物脂肪中富集。因此,即使湖泊中含量很低,也可以通过水生食物链,造成持续性的毒性作用,甚至通过食物链危害人体健康。

城市居民日常生活排放的污水和很多工业废水都含有大量的有毒有机物,有的工业废水还含有有毒有害的人

工合成有机物,如合成农药和染料等。这些废水的直接排放造成了严重的有机污染。

**重金属污染物**: 重金属污染物一旦进入湖泊水体,会对湖泊生态造成长期影响。污染元素进入湖泊水体会在湖泊环境体系间发生一系列的物理化学和生化反应。对湖泊水体、水生生物产生污染的同时,经常会在底泥沉积物中累积起来成为次生污染源,底泥沉积物可称之为污染元素的蓄积库,无疑会对水体环境造成长期影响。对于扰动强烈的湖泊,沉积物的再悬浮使重金属回到上覆水体,增加了水体中重金属的生物有效毒性,成为污染内源。

#### 11. 天然水体中所含腐殖质的来源有哪些?腐殖质主要组分有哪些?

#### 来源

腐殖质主要由动植物遗体残骸经微生物的分解和转化而形成。

水生体系中的腐殖质有两个来源:源于植物和土壤的陆生来源(外来物质),水生体系自身生物活动产生的物质(自身物质)。在覆盖地球大部分面积的海洋中,腐殖质-黄色物质更多的来源于海水中低等生物的残体转化;淡水中河流淋洗和冲刷以及河流上游水土流失是河流腐殖质的重要来源部分。<sup>[3]</sup>

腐殖质形成是非常复杂的生化过程,有3种学说. [4]

- 木质素-蛋白质聚合学说。认为腐殖质由木质素、蛋白质及其分解中间产物,在微生物的作用下发生聚合而成,木质素由不饱和的酚苯丙醇组成,苯环上有羟基,所以在分解中可以形成脂类、酚类和醌类化合物等,这些化合物再与氨基酸、氨及其蛋白质发生聚合反应,形成腐殖质。
- 生化合成学说,认为有机质分解的中间产物,如多元酚和氨基酸等,在微生物分泌的酚氧化酶作用下缩合聚合反应形成腐殖质。
- 化学催化聚合学说:认为有机质分解的中间产物如酚类化合物、氨基酸等在蒙脱石、伊利石和高岭石表面吸附的铁、铝催化下能合成腐殖质。

#### 组分

**腐殖质**是由生物体物质在土壤、水、和沉积物中转化而成的有机高分子物质,分子量在 300~30 000 以上。 一般根据其在碱和酸溶液中的溶解度划分为 3 类: <sup>[2]</sup>

- 腐殖酸: 可溶于稀碱液但不溶于酸的部分, 分子量由数千到数万。
- 富里酸: 可溶于酸又可溶于碱的部分, 分子量由数百到数千。
- 腐黑物: 不能被酸和碱提取的部分。

在腐殖酸和腐黑物中,碳含量为 50%~60%,氧含量为 30%~35%,氢含量为 4%~6%,氮含量为 2%~4%;而富里酸中碳和氮含量较少,分别为 44%~50%和 1%~3%,氧含量较多,为 44%~50%,不同地区和不同来源的腐殖质其分子量组成和元素组成都有区别。

土壤腐殖质主要由 C、H、O、N、S、P 等营养元素组成,在腐殖质中含氮组分的主要形态有蛋白质-N、肽-N、氨基酸-N、氨-N,以及嘌呤、嘧啶、杂环结构上的 N;在不同环境条件下,腐殖质的含氮组成有明显差异,热带土壤中有较多的酸性氨基酸,而在北极土壤中这类氨基酸含量较低,热带土壤所含碱性氨基酸较其他土壤少。

#### 12. 腐殖质在化学结构方面有什么特点? 有什么用途?

#### 特点

腐殖质在结构上的显著特点是除含有大量苯环外,还含有大量羧基、醇基和酚基。富里酸单位质量含有的含氧官能团较多,因而亲水性也较强。这些官能团在水中可以离解并产生化学作用,因此腐殖质具有高分子电解质

的特征,并表现为酸性。[2]

由官能团的测定可知,腐殖质含有酚羟基、羧基、醇羟基、烯醇基、磺酸基、胺基、醌基、羰基、甲氧基等多种基团,由于这些活性基团的存在,决定了腐殖质具有酸性、亲水性、离子交换性、络合能力和较高的吸附能力,各物质间通过键合、氢键、吸附等化学物理作用纠结在一起。<sup>[3]</sup>

Haworth 认为腐殖质的骨架是一个或数个不太大的芳核通过醚键、亚胺键、羧基、较短的烷烃桥键随机连接起来组成的。在这些芳核和桥键上,随机分布着羧基、羟基、羰基等官能团。芳核通常由 2~5 个环缩合而成,其中可能包括 5 元和 6 元的芳杂环,少量的肽键残片、糖基残片、烷烃基、金属离子等通过共价键或配位键连接在芳核或官能团上,几个相似的这种单元结构之间可以通过氢键、金属离子键、电荷转移络合等缔合成巨大的复合体。

#### 用途

腐殖质与环境中有机物之间的作用主要涉及**吸附效应、溶解效应、对水解反应的催化作用、对微生物过程的影响**以及**光敏效应**和**淬灭效应**等。腐殖质与金属离子生成配合物是它们最重要的环境性质之一,金属离子能在腐殖质中的羧基及羟基间螯合成键,或者在两个羧基间螯合,或者与一个羧基形成配合物。

许多研究表明,重金属在天然水体中主要以腐殖酸的配合物形式存在。Maston 等指出 Cd、Pb、Cu 在美洲的大湖水中不存在游离离子,而是以腐殖酸配合物形式存在。重金属与水体中腐殖酸形成的配合物稳定性,因水体腐殖酸来源和组分不同而有差别。Hg 和 Cu 有较强的配合能力,在淡水中有大于 90%的 Cu、Hg 与腐殖酸配合,这点对考虑重金属的水体污染具有很重要的意义。特别是 Hg,许多阳离子都不能置换 Hg。水体的 pH、 $E_h$  等都影响腐殖酸和重金属配合作用的稳定性。

腐殖酸与金属配合作用对重金属在环境中的迁移转化有重要影响,特别表现在颗粒物吸附和难溶化合物溶解 度方面。腐殖酸本身的吸附能力很强,这种吸附能力甚至不受其他配合作用的影响。

腐殖酸对水体中重金属的配合作用还将影响重金属对水生生物的毒性。在对藻类生长的实验中,腐殖酸可减弱汞对浮游植物的抑制作用,对浮游动物的效应同样是减轻了毒性。

此外,从 1970 年以来,由于发现供应水中存在三卤甲烷,对腐殖质给予特别的注意。一般认为,在用氯化作用消毒原始饮用水过程中,腐殖质的存在,可以形成可疑的致癌物质——三卤甲烷。

现在人们开始注意腐殖酸与阴离子的作用,它可以和水体中 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $PO_4^{3-}$ 和NTA等反应。另外,腐殖酸对有机污染物的作用,诸如对其活性、行为和残留速度等影响已开始研究。它能键合水体中的有机物如PCB、DDT 和PAH,从而影响它们的迁移和分布,环境中的芳香胺能与腐殖酸共价键和,而另一类有机污染物如邻苯二甲酸二烷基酯能与腐殖酸形成水溶性配合物。

### 13. 水体底泥中有哪些常见的化学沉积物,形成途径有哪些?

#### 化学沉积物

沉积物是经过许多物理、化学和生物过程后沉淀到水体底部的。典型的沉积物由黏土、淤泥、砂砾、有机物 和各种矿物质的混合物组成。

沉积物的成分谱范围较广,有的是由纯粹的矿物质组成,有的则以有机物质成分为主。

- 水沉积物: 水中形成的沉积物, 如沉垢、污泥等。
- 海洋沉积物: 各种海洋沉积作用所形成的海底沉积物的总称。
- 海底沉积物, 沉积在海底的软泥沙、灰尘、动植物的遗骸、宇宙尘埃等沉积物。
- 海岸沉积物, 沉积在海岸线附近、潮间带和水下岸坡上的所有松散的沉积物。
- 有机沉积物: 在地质学中, 指从水中沉积下来的或当水退走后留下来的植物材料沉积物。

• 无机沉积物: 指沉积于冷却水系统管壁或容器壁上的无机物。

#### 形成途径

沉积作用: 即为混悬物的沉降过程。沉积物的搬运和沉积作用类型可分为三大类:

- 物理的. 碎屑物质的机械搬运和沉积作用。
- 化学的. 溶解物质的搬运和化学沉积作用。
- 生物的. 生物搬运和沉积作用

#### 沉积物形成的过程.

- 风化: 是先成岩石 (三大岩类) 转化为新沉积物质的开始。
- 搬运. 新沉积物质运移、过路、到低地沉积的过程。
- 沉积:随着搬运能力的减弱,沉积物发生重力沉降而沉积,沉积下来后,可长期固定不再移动,也可再搬运、再沉积。

#### 碎屑颗粒的沉积.

- 主要是受重力支配。
- 当水体动力减弱或冰川消融时,碎屑物就沉积下来。
- 而在河流转弯处、入湖或入海口处因水流减速, 水体携带的碎屑物就沉积下来。
- 化学搬运的物质则在温度降低或水体化学性质发生改变的地方发生沉淀或絮凝作用, 进而沉积下来。

#### 地质流体成矿.

- 地质流体(包括地表水、地下水和泉水)在运动过程中,与周围的岩石发生物质交换,致使水体中某种 元素或离子的含量极端富集。
- 当流体的物理化学环境(温度、压力)改变或不同流体混合时,就会发生一些矿物质的沉淀,从而在局部形成某种矿物的极端富集.形成矿床。
- 当地表水的蒸发量大于补充量时, 也会形成以盐类为主的矿床。

#### 化学反应:

• 含高浓度磷酸根的废水排入到高硬度水体时.

$$5 \text{ Ca}^{2+} + 3 \text{ PO}_4^{3-} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{Ca}_5 \text{OH}(\text{PO}_4)_3.$$

• 富含 CO<sub>2</sub> 的水体中暂时硬度的钙含量较高时.

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- \longrightarrow CaCO_3(s) + CO_2 + H_2O.$$

• 光合作用下水体 pH 上升时不仅有生物量产生,同时也会生成碳酸钙沉淀.

$$Ca^{2+} + 2 HCO_3^- \xrightarrow{h\nu} CaCO_3(s) + (CH_2O) + O_2.$$

• 还原态物质被氧化时也可能转化为难溶的化合物:

$$4 \text{ Fe}^{2+} + 10 \text{ H}_2\text{O} + \text{O}_2 \longrightarrow 4 \text{ Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 8 \text{ H}^+.$$

### 14. 什么是生物降解作用? 举例说明。

#### 定义

生物降解是微生物通过自身的生理生化反应将大分子有机污染物转化为分子量较小的化合物的过程。由于生

物修复是通过投加或刺激地下环境中的微生物来降解污染物,并不破坏固有的含水层环境,且理论上其最终产物是  $CO_2$ 、 $H_2O$  等物质,因此具有环境友好、不产生二次污染的特点。

主要有两种类型: 在有氧条件下,有机物经好气微生物的作用分解成二氧化碳、水、硝酸盐、硫酸盐和磷酸盐等无机物;在无氧条件下,有机物经厌氧菌的作用分解成甲烷和硫化氢等。降解的难易程度取决于生物本身的特性和有机物的结构特征。结构简单的有机物一般先降解,结构复杂的一般后降解。

生物降解是引起有机污染物分解的最重要的环境过程之一。水环境中化合物的生物降解依赖于微生物通过酶催化反应分解有机物。当微生物代谢时,一些有机物作为食物源提供能量和提供细胞生长所需的碳;另一些有机物,不能作为微生物的唯一碳源和能源,必须由另外的化合物提供。因此,有机物生物降解存在两种代谢模式:生长代谢和共代谢。[2]

生长代谢:许多有毒物质可以像天然有机化合物那样作为微生物的生长基质。只要用这些有毒物质作为微生物培养的唯一碳源便可鉴定是否属生长代谢。在生长代谢过程中微生物可对有毒物质进行较彻底的降解或矿化,因而是解毒生长基质。去毒效应和相当快的生长基质代谢意味着与那些不能用这种方法降解的化合物相比,对环境威胁小。

一个化合物在开始使用之前,必须使微生物群落适应这种化学物质,在野外和室内试验表明,一般需要 2~50 天的滞后期,一旦微生物群体适应了它,生长基质的降解是相当快的。由于生长基质和生长浓度均随时间而变化,因而其动力学表达式相当复杂。

**共代谢**:某些有机污染物不能作为微生物的唯一碳源与能源,必须有另外的化合物存在提供微生物碳源或能源时,该有机物才能被降解,这种现象称为共代谢。它在那些难降解的化合物代谢过程中起着重要作用,展示了通过几种微生物的一系列共代谢作用,可使某些特殊有机污染物彻底降解的可能性。

微生物共代谢的动力学明显不同于生长代谢的动力学, 共代谢没有滞后期, 降解速度一般比完全驯化的生长 代谢慢。共代谢并不提供微生物体任何能量, 不影响种群多少。然而, 共代谢速率直接与微生物种群的多少成正 比。

#### 实例

活性污泥法: 将空气连续注入曝气池的污水中, 经过一端时间, 水中即形成繁殖有巨量好氧微生物的絮凝体——活性污泥。活性污泥能够吸附水中的有机物, 生活在活性污泥上的微生物以有机物为食物。获得能量并不断生长增殖, 有机物被去除, 污水得以净化。

生物膜法: 使污水连续流经固体填料。在填料上形成污泥状的生物膜,繁殖大量的微生物,能够起到与活性污泥同样的净化作用。吸附和降解水中的有机污染物,从填料上脱落的衰死生物膜随污水流入沉淀池,经沉淀分离、污水得以净化。

生物稳定塘: 使污水在自然或经人工改造、修造的池塘内缓慢流动。通过微生物的代谢活动,降解污水中的有机污染物,从而使污水得到净化,其过程和自然水体的自净过程很接近。生物塘按功用和效能划分为厌氧塘、好氧塘、水生植物塘、生态塘、完全容纳塘和控制排放塘等。

**土地处理法**: 将污水施于土地上,利用土的净化能力使污水得到净化。污水土地处理法有多种形式,如慢速 渗滤、快速渗滤、地表漫流、湿地灌溉和地下灌溉等。

**厌养消化法**:利用兼性厌氧菌和专性厌氧菌的新陈代谢功能净化污水,并且可以产生沼气的生物处理方法,可以用于高、中、低各种浓度的有机污水的处理。厌氧发酵法净化污水在密闭容器内进行。常被广泛应用于用好氧方法难以净化的有机污染物含量高或含不溶性有机物较多的污水和废水。国内已有在处理造纸、抗菌素发酵的废水中采用此法。

# 15. 工业废水有什么特点,如何处置?

#### 特点

工业废水是指工业生产过程中排放出来的废水。由于工业类型、所用原料、生产工艺以及用水水质和管理水平等的差异,各种工业废水的成分和性质是千变万化、差别极大的。<sup>[1]</sup>

工业废水中除冷却水等较清洁的生产废水外,都含有各种各样的污染物质:有的含有大量有机物质;有的含有有毒有害物质;有的物理性状十分恶劣,成分非常复杂,都需经过适当处理后,才能排入水体或城市下水道系统。一种工业废水往往含有多种成分,通常以其中含量较多的或毒性较强的某种成分来命名这种废水。

表 1 某	些工厂废?	k中的主要	有害物质
-------	-------	-------	------

工厂米別			
工厂类别	废水中的主要有害物质		
焦化厂	酚类、苯类、氰化物、硫化物、焦油、吡啶、氨等		
化肥厂	酚类、苯类、氰化物、氟化物、铜、汞、碱、氨等		
合成氨厂	挥发酚、氰化物、氨氮、硫化物、石油类等		
化工厂	酸、碱、氰化物、硫化物、汞、铅、砷、苯、萘、硝基化合物等		
石油化工厂	油、酸、碱、氰化物、硫化物、酚、芳烃、吡啶、砷等		
合成橡胶厂	氯丁二烯、丁二烯、苯、二甲苯、苯乙烯等		
造船厂	铬、锌、铜、镉、镍、氰化物、苯、甲苯、二甲苯等		
航天推进剂厂	甲酸、氰化物、苯胺、一甲基阱、偏二甲基阱、三乙胺、二乙烯三胺等		
树脂厂	甲酚、甲醛、苯乙烯、氯乙烯、汞等		
化纤厂	二硫化碳、胺类、酮类、丙烯腈、乙二醇等		
纺织厂	硫化物、纤维素、洗涤剂等		
皮革厂	硫化物、碱、铬、甲酸、醛、洗涤剂等		
造纸厂	木质素、硫化物、碱、氰化物、汞、酚类等		
农药厂	各种农药、苯、氯醛、氯苯、磷、砷、氟、铅、酸、碱等		
电镀厂	氰化物、铬、锌、铜、镉、镍等		
油漆厂	酚、苯、甲醛、铅、锰、铬、钴等		
钢铁厂	酚、氰化物、吡啶、酸等		
有色冶金厂	氰化物、氟化物、硼、锰、锌、铜、镉、铅、锗、其他稀有金属等		

工业废水是造成水体污染的主要污染源,其危害程度是很大的。由于工业废水的成分和性质的复杂性,因此,不同的工业废水应给予不同的处理和处置。

工业废水的水量取决于用水情况。冶金、造纸、石油化工、电力等工业用水量大,废水量也大,如有的炼钢厂炼1吨钢出废水200~250吨。但各工厂的实际外排废水量还同水的循环使用率有关。例如循环率高的钢铁厂,炼1吨钢外排废水量只有2吨左右。

# 处置方法

工业废水的水质千差万别,处理要求也极不一致,因此处理流程也各不相同。一般的处理程序是:澄清 → 有用物质回收 → 毒物处理 → 一般处理 → 再用或排放。

工业废水处理方法按其作用原理可分为四大类,即物理处理法、化学处理法、物理化学处理法和生物处理法。

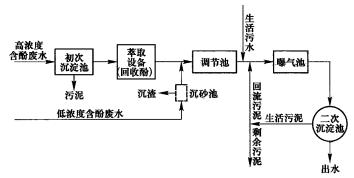


图 2 某焦化厂废水处理和利用的流程

**物理处理法**:通过物理作用,以分离、回收废水中不溶解的呈悬浮状态污染物质(包括油膜和油珠),常用的有重力分离法、离心分离法、过滤法等。

**化学处理法**: 向污水中投加某种化学物质,利用化学反应来分离、回收污水中的污染物质,常用的有化学沉淀法、混凝法、中和法、氧化还原(包括电解)法等。

化学法可使用-聚合氯化铝絮凝剂,作为一种无机高分子絮凝剂,通过压缩双电层,吸附中和,吸附架桥,沉淀网补等机理作用,使水中细微悬浮粒子和胶体脱稳,聚集,絮凝,混凝,沉淀,达到净化处理效果,由于其pH 值宽,适应性好,在工业废水处理上的应用也就非常的广泛。

**物理化学处理法**: 利用物理化学作用去除废水中的污染物质,主要有吸附法、离子交换法、膜分离法、萃取法等。

**生物处理法**:通过微生物的代谢作用,使废水中呈溶液、胶体以及微细悬浮状态的有机性污染物质转化为稳定、无害的物质,可分为好氧生物处理法和厌氧生物处理法。

# 16. 生活污水有什么特点, 如何处置?

生活污水是居民日常生活中排出的废水,主要来源于居住建筑和公共建筑,如住宅、机关、学校、医院、商店、公共场所及工业企业卫生间等。

#### 特点

生活污水中含有大量有机物,如纤维素、淀粉、糖类和脂肪蛋白质等,也常含有病原菌、病毒和寄生虫卵,含无机盐类的氯化物、硫酸盐、磷酸盐、碳酸氢盐和钠、钾、钙、镁等。

总的特点是含氮、含硫和含磷高, 在厌氧细菌作用下, 易生恶臭物质。

#### 处置方法

国内外一般都采用生化方法处理生活污水,因为生活污水的  $BOD_5/COD_{Cr} \approx 0.5$ ,可生化性强,具体来说包括以下内容.

**物理处理法**:通过物理作用分离、回收废水中不溶解的呈悬浮状态的污染物(包括油膜和油珠)的废水处理法,可分为重力分离法、离心分离法和筛滤截留法等。以热交换原理为基础的处理法也属于物理处理法。

**化学处理法**:通过化学反应和传质作用来分离、去除废水中呈溶解、胶体状态的污染物或将其转化为无害物质的废水处理法。在化学处理法中,以投加药剂产生化学反应为基础的处理单元是:混凝、中和、氧化还原等;而以传质作用为基础的处理单元则有:萃取、汽提、吹脱、吸附、离子交换以及电渗析和反渗透等。后两种处理单元又合称为膜分离技术。其中运用传质作用的处理单元既具有化学作用,又有与之相关的物理作用,所以也可从化学处理法中分出来,成为另一类处理方法,称为物理化学法。

生物处理法。通过微生物的代谢作用、使废水中呈溶液、胶体以及微细悬浮状态的有机污染物、转化为稳

定、无害的物质的废水处理法。根据作用微生物的不同,生物处理法又可分为需氧生物处理和厌氧生物处理两种类型。废水生物处理广泛使用的是需氧生物处理法,按传统,需氧生物处理法又分为活性污泥法和生物膜法两类。活性污泥法本身就是一种处理单元,它有多种运行方式。属于生物膜法的处理设备有生物滤池、生物转盘、生物接触氧化池以及生物流化床等。生物氧化塘法又称自然生物处理法。厌氧生物处理法,又名生物还原处理法,主要用于处理高浓度有机废水和污泥。使用的处理设备主要为消化池。

生物接触氧化法: 用生物接触氧化法处理废水,即用生物接触氧化工艺在生物反应池内充填填料,已经充氧的污水浸没全部填料,并以一定的流速流经填料。在填料上布满生物膜,污水与生物膜广泛接触,在生物膜上微生物的新陈代谢的作用下,污水中有机污染物得到去除,污水得到净化。最后,处理过的废水排入生物接触氧化处理系统与生活污水混合后进行处理,氯消毒后达标排放。生物接触氧化法是一种介于活性污泥法与生物滤池之间的生物膜法工艺,其特点是在池内设置填料,池底曝气对污水进行充氧,并使池体内污水处于流动状态,以保证污水同浸没在污水中的填料充分接触,避免生物接触氧化池中存在污水与填料接触不均的缺陷,这种曝气装置称谓鼓风曝气。

# 17. 废水或污水的处理过程中,各级处理方法分别适用于去除水中哪一类污染物?

**一级处理**:处理对象是沉淀和较大的悬浮物,采用的处理设备有渣水分离的格栅、沉砂池和沉淀池。在条件许可时,出水可排放于水体或用于污水灌溉。

目的是去除污水中漂浮物和部分悬浮态的污染物质、调节 pH 值,减轻污水的腐化程度和后续处理工艺的负荷。在一级沉淀过程中絮凝的颗粒,有聚集形成更好的沉淀的倾向,而加入化学药品有助于这一过程的顺利进行。

物理法中的大部分只能完成一级处理的要求,经过一级处理后的污水,BOD 去除率约为 30%,一般达不到排放标准,还必须进行二级处理。

二级处理: 出水水质要求较高时, 在一级处理的基础上, 可再进行生物化学处理, 这一处理成为二级处理, 也叫水的生化处理或生物处理。二级处理的对象是废水中的胶体物质和溶解态有机物(即 BOD 物质), 采用的典型设备有曝气池和二级沉淀池。产生的污泥经过浓缩后行厌氧消化或其他处理, 出水可排放或用于灌溉。基本原理是在充氧条件下, 微生物降解溶液中的或悬浮物中的有机物, 使水中 BOD 含量允许值。包括滴滤池、生物转盘、固定膜生物法、活性污泥法等。

二级处理工艺按 BOD 的去除率可分两类: 一类是去除 BOD 为 75%左右(包括一级处理),处理出水的 BOD 可达到 60 mg/L, 称为不完全二级处理; 另一类去除 BOD 达到 85%~95%(包括一级处理),处理出水达到 20 mg/L, 称为完全二级处理。我国水体污染主要是有机污染的特征, 二级处理主要采用生物法作为污水处理的主体工艺, 尤以活性污泥法的应用最广。

**三级处理**: 出水水质要求更高时,在二级处理的基础上,还可以进行三级处理。三级处理的对象是废水中残留的污染物、氮磷等营养物质和其他溶解物质或者表述为悬浮固体、溶解的有机物、包括重要的藻类营养物在内的溶解的无机物。悬浮固体是造成二级出水中参与 BOD 的主要原因。从潜在毒性的角度来看,溶解的有机物是最有害的,而溶解的无机物问题是存在藻类营养物,主要是硝酸盐和磷酸盐,此外无机物还包括具有潜在毒性的金属。三级处理所使用的方法是多种多样的,其中有生物脱氮法、混凝沉淀法、砂滤、活性炭过滤以及离子交换和电渗析等。

通过三级处理,BOD5可以从20~30 mg/L下降至5 mg/L以下,能够去除大部分的氮和磷。三级处理有时也称为高级处理,尽管在处理程度和深度上这两者基本相同,然而其概念不尽相同。三级处理强调操作的顺序性,其之前必有一、二级处理,而高级处理只强调处理的深度,其前面不一定有其他处理过程。三级处理是在常规处

理后,为了从污水中去除某种特定的污染物质而增加的一项处理工艺。深度处理则往往是以污水回收再利用为目的在常规处理后增加的工艺或系统。

# 18. 水处理中的膜技术有哪些类型?相互间联系和区别怎样?

膜分离技术主要利用天然或人工合成的、具有选择透过性的薄膜,以外界能量或化学位差为推动力,对双组 分或多组分体系进行分离、分级、提纯或富集。

#### 类型

水处理主要使用的膜技术有微滤、超滤、纳滤、反渗透、电渗析、渗析、渗透汽化、液膜。

微滤, 其特点: 对称细孔高分子膜, 孔径  $0.03 \sim 10 \ \mu m$ , 滤除  $\geq 50 \ nm$  的颗粒, 以压力差为分离驱动力, 透过物质: 水、溶剂和溶解物, 被截留物质: 悬浮物、细菌和微粒子。

超滤, 其特点: 非对称结构的多孔膜, 孔径 1~20 nm, 滤除 5~100 nm 的颗粒, 以压力差为分离驱动力, 透过物质: 溶剂、离子和小分子, 被截留物质: 蛋白质、各类酶、细菌和乳胶。

**纳滤**, 其特点: 1 nm 的微孔结构, 滤除相对分子质量在 200~2000, 以压力差为分离驱动力, 透过物质: 水、溶剂、相对分子质量 < 200, 被截留物质: 溶质、二价盐、糖和染料 (相对分子质量 200~1000) 。

**反渗透**, 其特点: 带皮层的不对称膜、复合膜 (< 1 nm), 用于水溶液中溶解性盐的脱除, 以压力差为分离驱动力, 透过物质: 水、溶剂, 被截留物质: 无机盐、糖类、氨基酸和 BOD。

**渗析(透析)**, 其特点: 常见碱性离子交换膜、聚乙烯醇中性膜, 用于水溶液中无机酸、盐的脱除, 以浓度 差为分离驱动力, 透过物质, 离子、低分子物质、酸和碱, 被截留物质, 无机盐、糖类、氨基酸和尿素。

**电渗析**, 其特点: 阴阳离子交换膜, 用于水溶液中酸、碱、盐的脱除, 以电位差为分离驱动力, 透过物质: 离子, 被截留物质: 无机、有机粒子。

**渗透汽化**, 其特点: 聚乙烯等由皮层和多孔支撑层构成的复合膜, 用于水与有机物的分离, 以压力羞和浓度 差为分离驱动力, 透过物质: 蒸汽, 被截留物质: 液体、无机盐等。

液膜, 其特点: 液体保存在对称或非对称多孔膜的孔中, 用于盐、生理活性物质的分离, 以物理溶解和选择性可逆化学反应为分离驱动力, 透过物质: 电解质离子, 被截留物质: 非电解质离子。

其他的膜技术(正在研发中,小型试验或中试): 膜萃取、膜蒸馏、双极性膜电渗析、膜分相、膜吸收、膜 反应、膜控制释放、膜生物传感器等。

#### 联系和区别

共性: 都是以压力为推动力,利用膜的截留作用使水与其中的颗粒物质分离,实现水的净化,都需要被处理水具备一定的洁净条件,否则膜容易堵塞。

区别。在于不同技术所使用的膜孔径不同、操作时需要的推动力大小不同、能够截留的物质也有差别。

过程	孔径	推动力	传递机制
微滤	$0.02 \sim 10 \ \mu m$	压力差约为 10 <sup>5</sup> Pa	筛分
超滤	$0.001 \sim 0.02 \ \mu m$ 相对分子质量 $10^3 \sim 10^6$	压力差 10 <sup>5</sup> ~ 10 <sup>6</sup> Pa	筛分
纳滤	>1 nm 相对分子质量 200 ~ 1000	压力差 5×10 <sup>5</sup> ~ 1.5×10 <sup>6</sup> Pa	溶解扩散、Donnan 效应
反渗透	$0.1 \sim 1 \text{ nm}$	压力差 10 <sup>6</sup> ~10 <sup>7</sup> Pa	优先吸附、毛细管流动、溶解扩散

表 2 各种渗透膜的联系和区别

过程	孔径	推动力	传递机制
气体分离	无孔	压力差 10 <sup>6</sup> ~10 <sup>7</sup> Pa	溶解扩散
渗析	1 ~ 3 nm	浓度差	筛分、扩散度差
电渗析	相对分子质量 < 200	电位差	反离子迁移
渗透蒸发	无孔	分压差、浓度差	溶解扩散

### 19. 试分析反渗透膜的原理, 举例说明有什么应用?

#### 原理

反渗透又称逆渗透,是利用反渗透膜选择性地只能透过溶剂 (通常是水) 的性质,对溶液施加压力,克服溶剂的渗透压,使溶剂通过反渗透膜而从溶液中分离出来的过程。在咸水一侧加压 p,使  $p > \pi$ ,从而  $u > u_0$ ,实现反渗透。简而言之,反渗透膜就是利用压力差为动力的膜分离过滤技术。

#### 应用

应用范围:太空水、纯净水、蒸馏水等制备;酒类制造及降度用水;医药、电子等行业用水的前期制备;化工工艺的浓缩、分离、提纯及配水制备;锅炉补给水除盐软水;海水、苦咸水淡化;造纸、电镀、印染等行业用水及废水处理。

应用现状:在各种膜分离技术中,反渗透技术是近年来国内应用最成功、发展最快、普及最广的一种。估计自 1995 年以来,反渗透膜的使用量每年平均递增 20%;据保守的统计,1999 年工业反渗透膜元件的市场供应量为 8 英寸膜 6000 支,4 英寸膜 26000 支。2000 年和 2010 年的市场更为强劲,膜用量一年比一年有较大幅度的提高。据估算,反渗透技术的应用已创造水处理行业全年 10 亿人民币以上的产值。

国内反渗透膜工业应用的最大领域仍为大型锅炉补给水、各种工业纯水,饮用水的市场规模次之,电子、半导体、制药、医疗、食品、饮料、酒类、化工、环保等行业的应用也形成了一定规模。

# 20. 以下概念有什么区别和联系:溶解氧 DO、化学需氧量 COD、生物需氧量 BOD? 区别

溶解氧:溶解在水中的分子态氧,简称 DO。地表水中的溶解氧的含量与空气中氧的分压、大气压力、水温和水中的盐分含量有关。废水中的溶解氧差异很大,一般来讲,废水中耗氧性物质越多,其溶解氧就越低。它以每升水中氧气的毫克数表示。

化学需氧量:指水中能被强氧化剂氧化的物质 (一般为有机物)的氧当量。根据氧化剂的不同常见的有COD<sub>Mn</sub>和COD<sub>Cr</sub>。COD也作为有机物相对含量的指标之一,但只能反映被氧化的有机物污染,不能反映未被氧化的有机物 (如多环芳烃、PCB、二恶英、吡啶等)的污染状况。

**生化需氧量**:指在一定时间内,微生物分解一定体积水中营养物质,所消耗的溶解氧量,一般这个过程比较漫长,实际操作中常用  $BOD_5$  来代替。

BOD 一般指的是第一阶段生化反应的耗氧量。微生物分解有机物的速度和程度同温度、时间有关、最适宜的温度是  $15 \sim 30$  °C,所以在测定生化需氧量时一般以 20 °C作为测定的标准温度。20 °C时在 BOD 的测定条件(氧充足、不搅动)下,一般有机物 20 天才能够基本完成在第一阶段的氧化分解过程(完成过程的 99%)。就是说,测定第一阶段的生化需氧量,需要 20 天,这在实际工作中是难以做到的。为此又规定一个标准时间,一般以 5 日作为测定 BOD 的标准时间,因而称之为五日生化需氧量,以 8005 表示之。8005 约为 8000 的 70% 左右。

## 联系

 $COD_{Mn}$ 、 $COD_{Cr}$ 、 $BOD_5$  就是用定量的数值表示可分解的有机物和还原性无机物的数量,它们都是利用氧化的原理、即与氧化合。前二者利用化学物质、后者则是微生物的作用。

一般认为 COD 的 60%即为 BOD 的值。因为通常认为 COD 基本上可表示水中的所有的有机物。而 BOD 为水中可以生物降解的有机物,因此 COD 与 BOD 的差值可以表示废水中生物不可降解部分的有机物,一般情况下,BOD/COD = 1.4 左右。

COD 与 BOD 比较,COD 的测定不受水质条件限制,测定的时间短。但是 COD 不能区分可被生物氧化的和难以被生物氧化的有机物不能表示出微生物所能氧化的有机物量,而且化学氧化剂不仅不能氧化全部有机物,反而会把某些还原性的无机物也氧化了。所以采用 BOD 作为有机物污染程度的指标较为合适,在水质条件限制不能做 BOD 测定时,可用 COD 代替。

一般来说 COD 与 BOD 比较大的话 DO 就会比较小,因为有机物在分解的时候会消耗水里的溶解氧。

对清洁地表水,经验表明存在下列关系式:COD<sub>Cr</sub> > COD<sub>Mn</sub> > BOD<sub>5</sub>。从各指标的含义可以看出,上述关系式是成立的。上述三指标虽都属于好氧性有机综合污染指标。而生化需氧量仅只包括了部分碳化阶段 BOD 和亚铁、硫化物等,不包括含氮有机物和亚硝酸盐。在清洁地表水中还原性物质含量较低,水样无需稀释而直接测定,避免稀释引起的偏差。COD<sub>Cr</sub> > COD<sub>Mn</sub> 则是分析测定时的条件不同造成的。

污染严重地表水和污水的情况较复杂,指标间仍然存在  $COD_{Cr} > BOD_5$ , $COD_{Cr} > COD_{Mn}$  指数,而高锰酸盐指数与  $BOD_5$  则难以判断。因为污水和污染严重的地表水水质成份复杂,对于大多数有机化合物氧化程度是其理论值的  $95\% \sim 100\%$ ,吡啶不被氧化,苯和其它挥发性有机物如能与氧化剂充分接触,可以被氧化。含氮有机物中碳元素可被氧化。污水中的氨或从含氮有机物中释放出来的氨在没有氯化物存在时都不会被氧化。挥发性的直链脂肪族化合物存在于气相,不能与液体氧化剂接触氧化不明显,即便加入  $Ag_2SO_4$  催化剂,因其与  $CI^-$ 、 $I^-$  作用生成沉淀而难以奏效,也只能部分地氧化。污染较重的地表水和污水含有机物种类的不同,三种方法的氧化率也不同,其结果也就难以判定。

#### 21. 重金属在水体中的存在形态有何共性和区别?

#### 存在形态

水体中重金属根据其是否能够通过孔径为 0.45 µm 的滤膜. 可将其划分为溶解态和颗粒态两大类。

溶解态. 可以将其进一步划分为不稳定态和稳定态、离子态和胶体态以及有机态和无机态。

- 稳定态和不稳定态: 将水中以配合物形式存在的金属统称为不稳定态, 这部分近似可以在电极上全部或者部分被还原。
- 胶体态和离子态:胶体态和离子态的分离主要是利用离子螯合树脂进行分离。当将水样通过树脂柱时, 不被截留的部分就是胶体态。
- 有机态和无机态:通过有机质被破坏前后水中金属浓度变化,就可以求出与有机物结合的金属浓度。溶解态重金属对人类和水生生态系统的影响最直接,是人们判断水体中重金属污染程度的常用依据之一。

[5]

颗粒态. 颗粒态金属是指悬浮物和底泥中所结合的金属, 分为五类.

- 可交换态: 由沉积物或其主要成分(如黏土、铁锰水合氧化物、腐殖酸等)对微量金属的吸附作用形成的,也叫做被吸附态。对环境变化最繁感、最易被生物吸收。
- 碳酸盐结合态: 与沉积物中的碳酸盐结合在一起的微量金属。在 pH 变化时较易重新释放进入水体。
- 铁锰氧化物结合态, 与天然水中的铁锰氧化物结合的微量金属。这种结合可以是被简单包裹, 也可以是

与铁锰氧化物发生了反应。在环境变化时会部分释放,对生物有潜在有效性。

- 硫化物及有机结合态。以硫化物沉淀形式存在的微量金属以及被有机物所束缚的微量金属。不易被生物吸收利用。
- 残渣态:包含在矿物晶格中从而不会被释放到溶液中去的那部分金属。稳定存在于矿物晶格里,对生物 无效应。

考虑到重金属的生物效应,可将沉积物中重金属各种形态分为易可给态(可交换态)、中等可给态(碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态)和惰性态(硫化物及有机结合态、残渣态)。

#### 共性

**重金属污染的作用机理**:重金属污染物为非降解性有毒污染物,进入水体后不仅不能被微生物降解,而且某些重金属在微生物的作用下可转化为金属有机化合物,产生更大的毒性,细菌在甲基汞形成中的作用就是比较典型的例子。重金属元素主要是通过阻碍生物大分子的重要生理功能,取代大分子中的必需元素以改变其活性部位的组成来影响生物体的正常发育和新陈代谢。重金属进入水体后会对整个水生生态系统产生影响,即生态效应,水生动植物体内积累到一定程度时,就会出现受害症状,影响到正常生长,并且也直接或间接地危害到人体健康。[6]

**重金属沉积物污染**: 重金属在水体中迁移的最终归宿是沉降到沉积物中,并有少部分被水生生物吸收蓄积,因此评价水体中重金属污染问题时除分析水相重金属污染物状况外,还需研究沉积物的污染状况。采用从沉积学角度提出的评价分析方法,最常用的如地积累指数法、潜在生态危害指数法以及脸谱图法等。沉积物是地球表面层储存污染物的重要场所,一旦沉积物环境遭到严重的破坏,必然导致生态环境的恶化。因此,重金属污染问题的研究对于沉积物很有意义,同时结合沉积学内容有助于该问题研究的全面性。

不同价态的重金属毒性:由于重金属元素大多属于过渡性元素,因此价态存在形式也多变,易通过氧化还原反应在各种价态之间转化。当水环境条件变化时,各种价态之间相互转化,产生的毒性效应也就不同。例如,铬在水体中主要以三价铬和六价铬的化合物为主,六价铬的毒性大,三价铬次之。三价铬大多数被底泥吸附转为固相,少量溶于水,迁移能力弱,六价铬多以溶解态存在,迁移能力强,两者通过氧化还原反应相互转换。汞是重金属中很让人担心的一类,无机汞盐通常有一价和二价2种存在形式,同时还可以形成有机汞化合物。有些汞化合物基本上是无毒的,可以用作药物;而另一些化合物特别是有机汞,如甲基汞和二甲基汞等,毒性极强。

#### 区别

具体形态.

镉: 水 迁 移 性 元 素,除 了 硫 化 镉 外, 其 他 镉 的 化 合 物 均 能 溶 于 水。 水 体 中 镉 主 要 以  $Cd^{2+}$  状 态 存 在。 进 入 水 体 的 镉 还 可 与 无 机 和 有 机 配 位 体 生 成 多 种 可 溶 性 配 合 物 如  $CdOH^+$ 、 $CdO_2^{2-}$ 、 $CdCl_4^{2-}$ 、 $Cd(NH_3)_5^{2+}$ 、 $CdCO_3$ 、 $CdHSO_4^+$ 等。实际上天然水体中镉的溶解度受碳酸根或 羟基浓度所制约。水体中悬浮物和沉积物对镉有较强的吸附能力。已有研究表明,悬浮物和沉积物中隔的含量占 水体总镉量的 90%以上。

汞: 水体中汞以  $Hg^{2+}$ 、 $Hg(OH)_2$ 、 $CH_3Hg^+$ 、 $CH_3HgCl$ 、 $C_6H_5Hg^+$  为主要形态。在悬浮物和沉积物中主要以  $Hg^{2+}$ 、HgO、HgS、 $CH_3Hg(SR)$ 、 $(CH_3Hg)_2S$  为主要形态。汞与其他元素等形成配合物是汞能随水流迁移的主要因素之一。当天然水体中含氧量减少时,水体氧化—还原电位可能降至  $50 \sim 200 \, \text{mV}$ ,从而使  $Hg^{2+}$  易被水中有机质、微生物或其他还原剂还原为 Hg,即形成气态汞,并由水体逸散到大气中。

铅: 天然水中铅主要以 Pb<sup>2+</sup> 状态存在, 其含量和形态明显地受 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、OH<sup>-</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 等含量的影响, 铅可以 Pb(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>、PbCl<sub>2</sub> 等多种形态存在。在中性和弱碱性的水中, 铅的浓度受氢氧化铅所限制。水中铅含

量取决于  $Pb(OH)_2$  的溶度积。在偏酸性天然水中,水中  $Pb^{2+}$  浓度被硫化铅所限制。水体中悬浮颗粒物和沉积物对铅有强烈的吸附作用。

铬: 主要以 Cr<sup>3+</sup>、CrO<sub>2</sub><sup>-</sup>、CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 四种离子形态存在,因此水体中铬主要以三价和六价铬的化合物为主。铬存在形态决定着其在水体的迁移能力,三价铬大多数被底泥吸附转入固相,少量溶于水,迁移能力弱。六价铬在碱性水体中较为稳定并以溶解状态存在,迁移能力强。因此水体中若三价铬占优势,可在中性或弱碱性水体中水解,生成不溶的氢氧化铬和水解产物或被悬浮颗粒物强烈吸附主要存在于沉积物中。若六价铬占优势则多溶于水中。

铜: 水体中铜的含量与形态都明显地与  $OH^-$ 、 $CO_3^{2-}$  和  $CI^-$  等浓度有关,同时受 pH 的影响。如 pH 为  $5 \sim 7$  时,以 碱式碳酸铜  $Cu_2(OH)_2CO_3$  溶解度最大,二价铜离子存在较多;当 pH > 7 时,CuO 溶解度最大,以  $Cu^{2+}$ 、CuOH<sup>+</sup> 形态为主;当 pH > 8 以上时,则  $Cu(OH)_2$ 、Cu(OH) $_3$ <sup>-</sup>、CuCO $_3$  及 Cu(CO $_3$ ) $_2$ <sup>2-</sup> 等铜形态逐渐增多。水体中大量无机和有机颗粒物,能强烈的吸附或螯合铜离子,使铜最终进入底部沉积物中。

锌: 天然水中锌以二价离子状态存在, 但在天然水的 pH 范围内, 锌都能水解生成多核羟基配合物 Zn(OH)<sub>n</sub>"<sup>-2</sup>, 还可与水中的 Cl⁻、有机酸和氨基酸等形成可溶性配合物。锌可被水体中悬浮颗粒物吸附, 或生成化学沉积物向底部沉积物迁移沉积物中锌含量为水中的 1 万倍。水生生物对锌有很强的吸收能力。

# 22. 影响重金属在水体中迁移的主要因素有哪些?

影响迁移和富集的因素很多,其中既包括元素自身性质(价态和形态)等内部因素,也包括一些影响元素迁移的外部条件,如.水体性质、有机物、温度、pH值和氧化还原电位等。

pH 值: 天然水体的 pH 值通常在  $6.5 \sim 8.5$  之间,在弱酸性~弱碱性之间。pH 值的变化能够影响元素的价态和迁移能力,往往会导致一些元素的溶解和沉淀,从而对元素的迁移和富集产生影响。有研究表明,在酸性区,沉积物中的重金属释放率随 pH 值的升高而迅速降低,转折点一般在  $pH = 4 \sim 5$ ,在碱性区,其释放率随 pH 值的升高而略有升高,在中性区,释放率一般很低。这是因为重金属元素在酸性区释放主要是解吸作用和沉淀的溶解作用,而在碱性区一般认为是由于有机质的分解使与之结合的重金属重新释放出来。

 $E_h$  和溶解氧:溶解氧的含量能影响水体中氧化还原电位,水环境的氧化还原状态会改变重金属的形态和溶解度,从而影响其毒性和迁移能力。

温度:温度作为水环境中基本物理量,对重金属的吸附-解析、沉淀-溶解、氧化还原、络合、螯合等一系列化学和物理化学过程都有不同程度的影响。重金属在固体颗粒上的吸附-解吸过程中,由于吸附为放热过程,而解吸为吸热过程,温度升高一般有利于重金属的物理解吸,对于离子交换吸附,由于表面电荷几乎不随温度变化,所以离子交换吸附产生的重金属释放作用基本不受温度的影响。总的来说,温度升高有利于沉积物中重金属的释放,如在夏季,河流沉积物、悬浮物将向水体释放出更多的重金属。

离子强度: 离子强度对重金属离子解吸-吸附的影响是由于离子浓度的增加将会与重金属离子竞争吸附点位,溶液中离子强度的增加将降低溶液的活化系数,从而降低重金属的吸附,另外,较高的离子强度对吸附剂表面双电层的压缩将使其解体,从而提高重金属离子的解吸几率。在较低的pH条件下,随着离子强度的增加,重金属在粘土矿物上的吸附量会增加,而腐殖质在矿物上的吸附量减少;在较高的pH值条件下,随着离子强度的增加被吸附的腐殖质水力厚度将被压缩而减小,因此得到最终结果是利于重金属离子向内层的渗透,直接被吸附于矿物上。

**有机质含量**:有机质一般包覆于沉积物表面,并且有机质的吸附活性很高,能增加沉积物中重金属的释放量。其主要途径有两个:一是使金属氧化物中的金属还原为低价态,增加其溶解性,释放出氧化物上吸附的重金属:另外,有机酸可以和重金属离子形成可溶性络合物和胶体悬浮物。

# 23. 水体中胶体物质有哪些类型, 各是什么形态?

**粘粒矿物胶体**: 粘粒矿物是环境中无机胶体的最重要也是最复杂的成分。粘粒矿物是在原生矿物风化过程中形成的,其成分主要为铝硅酸盐,具有片状晶体构造。无机粘粒组分的电荷一般有两个来源。一个是蒙脱石等层状硅酸盐矿物的同晶置换。同晶置换形成的电荷由于硅或铝原子被一个几何形状相同但电荷较低原子取代所致(如 Mg<sup>2+</sup> 取代 Al<sup>3+</sup>,或 Al<sup>3+</sup> 取代 Si<sup>4+</sup>)。由此产生的负电荷相对均匀地分布在片状粘粒上。同晶置换主要发生在层状硅酸盐矿物结晶过程中,而且一旦产生电荷,不再受以后环境变化的影响。

另一个是硅氧四面体平面破裂边缘上连接硅原子的羟基 (-OH) 和层状硅酸盐矿物晶层暴露的-AIOH 基脱去质子造成的。随着 pH 值增加,以下反应可使粘粒边缘上形成负电荷。

$$-SiOH + OH^- \rightleftharpoons -SiO^- + H_2O$$
,  
 $-AIOH + OH^- \rightleftharpoons -AIO^- + H_2O$ .

水合氧化物胶体: 水合氧化物胶体中最重要的代表为褐铁矿( $Fe_2O_3 \cdot n H_2O$ )、水化赤铁矿( $2 Fe_2O_3 \cdot H_2O$ )、针铁矿( $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ )、水铝石( $Al_2O_3 \cdot H_2O$ )和三水铝石( $Al_2O_3 \cdot 3 H_2O$ )。除了上述水合氧化物外,环境中常见的含水氧化物胶体还有二氧化硅凝胶,其中蛋白石( $SiO_2 \cdot n H_2O$ )是最主要的代表。

水体底泥与悬浮物质中的粘土矿物及水合氧化物矿物主要来自流域的风化产物及土壤。

腐殖质胶体: 腐殖质是水体中有机物的重要组成部分。海水中的腐殖质约占有机物总量的 6%~30%, 在近代海洋沉积物中的主要有机成分也是腐殖质。海水中的腐殖质多为水中浮游生物的降解产物与来自陆地腐殖质的混合物,其中有不少是水生植物的分泌物和降解产物。

腐殖质可视为聚合物(分子量为 300~30000),含有酚-OH 基和羧基,脂族-OH 基数量较少。水环境中的腐殖质主要为富里酸。腐殖质的起源不同,其组成含有较大的差异。水环境底泥中腐殖质含量大部分情况下为1%~3%,某些地区可达 8%~10%。海水的有机物质中,其中 60%~80%是腐殖质,约为 0.003~0.8×10<sup>-6</sup>(质量浓度)左右。河水中腐殖质含量平均为 10~15 mg/L,有时可达 200 mg/L,起源于沼泽的河流含腐殖质最丰富。有些河流(如流过针叶林地带沼泽的河流)腐殖质含量占残渣的 50%,甚至 70%。湖水中腐殖质含量变化较大,在干旱地由含碳酸盐岩石为底所组成的湖泊,腐殖质含量不高,而分布在北方针叶林沼泽地带的湖泊,湖水色似浓茶,底部堆积大量的腐殖质,腐殖质在湖水中变化于 1~150 mg/L 之间。地下水的腐殖质含量很少,通常不超过 10 mg/L,平均为 4~6 mg/L。但在沼泽地带的地下潜水中的腐殖质含量则较高,有时甚至达 70~80 mg/L。研究发现,腐殖质也是天然饮用水中可溶性有机物质的主要成分。

悬浮胶体物质: 水中的悬浮胶体物质是能在水中悬浮相当长时间的固体颗粒。其直径一般在 1.0 ~0.01 μm 的范围内。这些颗粒在水中悬浮的时间很长,足以使其进行各种反应,从而对颗粒本身及其周围水环境产生一定的影响。悬浮胶体物质可分为碎屑性悬浮胶体和自生的悬浮胶体两类。前者多为无机物,后者是指由水中生物或无机化学过程所产生的有机和无机颗粒,包括细菌、活体微型浮游生物、粪粒以及其它来自水体自身的有机聚和体和无机颗粒,如由生物或纯无机沉淀反应所产生 CaCO<sub>3</sub> 多晶型物和 BaSO<sub>4</sub>。

# 24. 天然水体中发生的吸附作用有哪些类型,有何特点?

溶质从水中移向固体颗粒表面,发生吸附,是水、溶质和固体颗粒三者相互作用的结果。引起吸附的主要原因在于溶质对水的疏水特性和溶质对固体颗粒的高度亲和力。溶质的溶解程度是确定第一种原因的重要因素。溶质的溶解度越大,则向表面运动的可能性越小。相反,溶质的憎水性越大,向吸附界面移动的可能性越大。吸附作用的第二种原因主要由溶质与吸附剂之间的静电引力、范德华引力或化学键力所引起。与此相对应,可将吸附

#### 分为三种基本类型。

- 交换吸附: 指溶质的离子由于静电引力作用聚集在吸附剂表面的带电点上,并置换出原先固定在这些带电点上的其他离子。通常离子交换属此范围。影响交换吸附势的重要因素是离子电荷数和水合半径的大小。
- **物理吸附**:指溶质与吸附剂之间由于分子间力(范德华力)而产生的吸附。其特点是没有选择性,吸附质并不固定在吸附剂表面的特定位置上,而多少能在界面范围内自由移动,因而其吸附的牢固程度不如化学吸附。物理吸附主要发生在低温状态下,过程放热较小,约 42 kJ/mol 或更少,可以是单分子层或多分子层吸附。影响物理吸附的主要因素是吸附剂的比表面积和细孔分布。
- 化学吸附: 指溶质与吸附剂发生化学反应,形成牢固的吸附化学键和表面络合物,吸附质分子不能在表面自由移动,可分为离子交换吸附和表面配合吸附。吸附时放热量较大,与化学反应的反应热相近,约84~420 kJ/mol。化学吸附有选择性,即一种吸附剂只对某种或特定几种物质有吸附作用,一般为单分子层吸附。通常需要一定的活化能,在低温时,吸附速率较小。这种吸附与吸附剂的表面化学性质和吸附质的化学性质有密切的关系。物理吸附后再生容易,且能回收吸附质。化学吸附因结合牢固,再生较困难,必须在高温下才能脱附,脱附下来的可能还是原吸附质,也可能是新的物质。利用化学吸附处理毒性很强的污染物更安全。

在实际的吸附过程中,上述几类吸附往往同时存在,难于明确区分。例如某些物质分子在物理吸附后,其化学键被拉长,甚至拉长到改变这个分子的化学性质。物理吸附和化学吸附在一定条件下也是可以互相转化的。同一物质可能在较低温度下进行物理吸附,而在较高温度下所经历的往往又是化学吸附。

其他分类方式:

- 选择吸附, 分子吸附 (吸附正负离子), 交换吸附 (吸附一种离子, 放出一种离子)
- 专性吸附(吸附剂和吸附质结合力强), 非专性吸附(吸附剂和吸附质结合力弱)

#### 25. 试分析 "分配吸附机制"?

**分配吸附**:颗粒物(沉积物或土壤)从水中吸着有机物的量与颗粒物中有机质含量密切相关。非离子性有机污染物在固液两相中的迁移行为称为分配吸附。

在土壤-水体系中,土壤对非离子性有机化合物的吸着主要是溶质的分配过程(溶解),即非离子性有机化合物可通过溶解作用分配到土壤有机质中,并经一定时间达到分配平衡,此时有机化合物在土壤有机质和水中含量的比值称分配系数。

分配作用: 在水溶液中, 土壤有机质 (包括水生生物脂肪以及植物有机质等) 对有机化合物的溶解作用。

- 类似化学中的相似相溶。
- 在溶质的整个溶解范围内,吸附等温线都是线性的,与表面吸附位无关,只与有机化合物的溶解度相关
- 附着物和吸着质之间无强烈相互作用, 放出的吸附热少。

吸附作用. 即在非极性有机溶剂中, 土壤矿物质对有机化合物的表面吸附作用。

- 作用力是各种化学键力如氢键、离子偶极键、配位键及π键作用的结果。
- 吸附等温线是非线性, 并存在着竞争吸附。
- 在吸附过程中往往要放出大量热,来补偿反应中熵的损失。

有机物在颗粒物 (沉积物或土壤) 与水之间的分配, 往往可用分配系数 ( $K_0$ ) 表示.

$$K_p = \frac{c_{\rm s}}{c_{\rm w}},$$

一般吸附固相中含有机碳(有机碳多,则  $K_p$  大),为了在类型各异、组分复杂的沉积物或土壤之间找到表征吸着的常数,引入标化分配系数( $K_{OC}$ ),即以有机碳为基础表示的分配系数:

$$K_{\rm OC} = \frac{K_p}{x_{\rm OC}},$$

其中: xoc 是颗粒物中有机碳质量分数。

当  $K_p$  不易测得或测量值不可靠需加以验证时,可运用  $K_{OC}$  与水-有机溶剂间的分配系数的相关关系。 Karichoff 等 (1979) 揭示了  $K_{OC}$  与憎水有机物的辛醇-水分配系数  $K_{OW}$  的相关关系。

$$K_{\rm OC} = 0.63 K_{\rm OW},$$
 
$$K_{\rm OW} = \frac{c_{\rm o}}{c_{\rm w}},$$
 
$$\log K_{\rm OW} = 5.00 - 0.671 \log \frac{s_{\rm w} \times 10^3}{M}.$$

其中:  $s_{\rm w}$  是有机物在水中的溶解度,  $10^{-2} \sim 10^6 \, {\rm mmol/L}$ ; M 是有机物分子量;  $K_{\rm OW}$  是正辛醇-水分配系数。

# 26. 什么是地下水? 地下水的水质特点及成因对应的环境条件是怎样的? <sub>定义</sub>

**地下水**:是指赋存于地面以下岩石空隙中的水,狭义上是指地下水面以下饱和含水层中的水。在国家标准《水文地质术语》(GB/T 14157-93)中,地下水是指埋藏在地表以下各种形式的重力水。国外学者认为地下水的定义有三种:一是指与地表水有显著区别的所有埋藏在地下水的水,特指含水层中饱水带的那部分水;二是向下流动或渗透,使土壤和岩石饱和,并补给泉和井的水;三是在地下的岩石空洞里、在组成地壳物质的空隙中储存的水。

根据地下埋藏条件分为包气带水(含上层滞水,潜水面以上包气带中的吸着水、薄膜水、毛管水、气态水和暂时存在的重力水)、潜水(地表以下第一个稳定隔水层上的地下水)、自流水(埋藏较深的、流动于两个隔水层之间的地下水)

地下水是水资源的重要组成部分,由于水量稳定,水质好,是农业灌溉、工矿和城市的重要水源之一。但在 一定条件下,地下水的变化也会引起沼泽化、盐渍化、滑坡、地面沉降等不利自然现象。

#### 水质特点及环境条件

水量稳定,分布广泛,利于储存和开采→大气降水是地下水的主要补充水源,分布广泛且较为稳定。

水质洁净,细菌含量少,含盐量高,硬度大,可能受到污染(有机污染物等)→雨水井盖土壤和地层渗透,且流动时与岩石圈接触,溶解较多盐类,工农业造成的大气和土壤污染会使得到达地面且下渗的雨水受到污染。

悬浮颗粒物含量少 → 雨水经过土壤、岩石、微生物等的过滤、吸附、离子交换、淋溶、生物化学作用等, 悬浮物较少。

温度变化小, 水温不受气温影响 → 地下水不与空气接触, 不受阳光直射, 水温变化小。

不与空气接触, 呈还原态, 铁、锰等元素以低价形态存在 → 地下水不与空气接触, 溶解氧较少。

#### 成因及环境条件

渗入成因: 地下水主要有降水入渗、灌溉水入渗、地表水入渗补给, 越流补给和人工补给。在一定条件下, 还有侧向补给。地下水的排泄主要有泉、潜水蒸发、向地表水体排泄、越流排泄和人工排泄。泉是地下水天然排泄的主要方式。

当含水层之间存在较大的水头差时,水头高的含水层中的水通过弱透水层向水头低的含水层中排泄的现象称为越流。含水层通过相邻含水层的越流作用而得到补给称为越流补给。

内积成因. 与沉积物同期沉积埋藏。

内生成因:直接从岩浆分逸出来首次进入地壳浅层的水,或变质作用(高温下岩石矿物中的水由结合态变为游离态)过程产生的水

# 27. 解释 "生物富集",有哪些影响因素?

#### 定义

从周围环境中吸收并积累某种元素或难分解的化合物,导致生物体内该物质的平衡浓度超过环境中浓度的现象,叫生物富集,又叫生物浓缩。

生物浓缩系数.

$$BCF = \frac{c_b}{c_e},$$

其中:  $c_b$  是某元素或难降解物在机体中浓度,  $c_e$  是某元素或难降解物在周围环境浓度。 富集速率 = f( 吸收速率  $R_a$ + 去除速率  $R_e$ + 稀释速率  $R_g$ )。

#### 影响因素

总体来说,有:有机物性质(水溶性等);生物特性(大小、器官);环境条件(水温、pH、硬度、DO)。

- 同一种生物对不同物质的浓缩系数会有很大差别。
- 同一种物质, 结构不同, 浓缩系数也会不同。
- 同一种生物对同一类而不同分子量的化合物, 其浓缩系数也有很大差别。
- 物质或元素的价态,以及在介质中的溶解度等,对浓缩系数也都有直接影响。
- 生物种类不同, 代谢机能不同, 在同样条件下, 对同一种物质的浓缩系数也会不同。
- 生物的不同器官对同一种物质的浓缩能力也往往不同。含脂肪较多的器官的浓缩能力一般高于含脂肪较少的器官。
- 生物体的不同发育阶段及其生理特性等对浓缩能力也有直接影响。多数木本植物的幼叶对二氧化硫的浓缩能力低于成熟叶。
- 水生生物在水体中的数量对浓缩系数的影响很大,例如,纯培养的栅藻培养液中细胞数增多时,浓缩系数降低。
- 各种环境因素,如光照、温度、湿度、pH值、风向、风速、水流方向、水流速度、土壤的组成和结构等对环境中的物质的存在形式、价态、浓度以及在环境中的停留时间等会产生影响,因而在不同的环境条件下,同一种生物对同一种物质的浓缩系数也可能不同。
- 已浓缩大量污染物的生物, 脱离污染环境时, 体内蓄积的污染物会经过代谢作用逐渐排出体外, 体内残

留量逐渐减少。残留量降低至原蓄积量的一半时所需的时间,称为生物半减期。

# 28. POPs 包括哪些类型化合物,有什么特性?

#### 含义

**持久性有机污染物**(Persistent Organic Pollutants, POPs):指因难以降解而在环境中较长期存在,可进行远距离甚至全球尺度的迁移扩散,可通过食物链在生物体内浓缩累积,可对人体和环境产生毒性影响的一类有机污染物。

国际 POPs 公约首批持久性有机污染物,分为有机氯杀虫剂、工业化学品和非故意生产的副产物三类。

- 第一类——杀虫剂. 艾氏剂、氯丹、滴滴涕、狄氏剂、异狄氏剂、七氯、六氯代苯、灭蚁灵、毒杀芬。
- 第二类——工业化学品: 包括多氯联苯 (PCBs) 和六氯苯 (HCB) 。
- 第三类——生产中的副产品: 二噁英和呋喃, 其来源:
  - 。 不完全燃烧与热解,包括城市垃圾、医院废弃物、木材及废家具的焚烧,汽车尾气,有色金属生产、 铸造和炼焦、发电、水泥、石灰、砖、陶瓷、玻璃等工业及释放 PCBs 的事故。
  - 。 含氯化合物的使用,如氯酚、PCBs、氯代苯醚类农药和菌螨酚。
  - 。氯碱工业。
  - 。 纸浆漂白。
  - 。 食品污染, 食物链的生物富集、纸包装材料的迁移和意外事故引起食品污染。

**地区公约中的** POPs **名单**: 1998 年 6 月在丹麦奥尔胡斯召开的泛欧环境部长会议上,美国,加拿大和欧洲 32 个国家正式签署了《关于长距离越境空气污染公约》(LRTAP)框架下的持久性有机污染物协议书。协议书中所提出的受控 POPs 共 16 种(类),包括 UNEP 中提出的 12 种物质(上文中的三大类)之外,还包括: 六溴 联苯,林丹,多环芳烃和开蓬(十氯酮)。

新 POPs 名单: 事实上,符合 POPs 定义的化学物质还远远不止上面所提到的 12 种或 16 种,一些机构和非政府组织已相继提出了关于新 POPs 的建议,2004 年 8 月,欧盟在一份题为"化学污染:委员会想从世界上清除更多的肮脏物质"的新闻稿中提议扩大 POPs 名单,拟在《斯德哥尔摩公约》中加入下列 9 种新 POPs:开蓬,六溴联苯,六六六(包括林丹),多环芳烃,六氯丁二烯,八溴联苯醚,十溴联苯醚,五氯苯,多氯化萘(PCN)和短链氯化石蜡。另外一些被学术界或非政府组织提名的新 POPs 物质包括:毒死蜱,阿特拉津和全氟辛烷磺酸类。

#### 特性

POPs 的特性包括: 在水、土壤、沉积物及大气中半衰期较长(持久性), 高毒性, 远距离迁移性, 半挥发性, 高脂溶性(生物积累性)等。

**高毒性**: POPs 物质在低浓度时也会对生物体造成伤害,例如,二恶英类物质中最毒者的毒性相当于氰化钾的 1000 倍以上,号称是世界上最毒的化合物之一,每人每日能容忍的二恶英摄入量为每公斤体重 1 pg,二恶英中的 2,3,7,8-TCDD 只需几十皮克就足以使豚鼠毙命,连续数天施以每公斤体重若干皮克的喂量能使孕猴流产。POPs 物质还具有生物放大效应,POPs 也可以通过生物链逐渐积聚成高浓度,从而造成更大的危害。

**持久性**: POPs 物质具有抗光解性、化学分解和生物降解性,例如,二恶英系列物质其在气相中的半衰期为 8~400 天, 水相中为 166 天~2119 年, 在土壤和沉积物中约 17~273 年。

生物积累性: POPs 具有高亲油性和高憎水性, 其能在活的生物体的脂肪组织中进行生物积累, 可通过食物链危害人类健康。

远距离迁移性,POPs 可以通过风和水流传播到很远的距离。POPs 物质一般是半挥发性物质,在室温下就能

挥发进入大气层。因此,它们能从水体或土壤中以蒸气形式进入大气环境或者附在大气中的颗粒物上,由于其具持久性,所以能在大气环境中远距离迁移而不会全部被降解,但半挥发性又使得它们不会永久停留在大气层中,它们会在一定条件下又沉降下来,然后又在某些条件下挥发。这样的挥发和沉降重复多次就可以导致 POPs 分散到地球上各个地方。因为,这种性质 POPs 容易从比较暖和的地方迁移到比较冷的地方,象北极圈这种远离污染源的地方都发现了 POPs 污染。

### 29. 地表水水质如何分级, 如何确定水质级别?

#### 分级方法

水质级别,是依据地表水水域环境功能和保护目标,按功能高低依次划分为五类,对应地表水上述五类水域功能,将地表水环境质量标准基本项目标准值分为五类,不同功能类别分别执行相应类别的标准值。水域功能类别高的标准值严于水域功能类别低的标准值。同一水域兼有多类使用功能的,执行最高功能类别对应的标准值。实现水域功能与达功能类别标准为同一含义。

- 按评价目标分: 为防治污染的水污染评价, 如 60 年代以来广泛进行的河流污染评价、湖泊富营养化评价等: 为合理开发利用水资源的水资源质量评价。
- 按评价对象分: 地表水评价和地下水评价, 前者又分为河流、湖泊、水库、沼泽、潮汐河口和海洋等水质评价。
- 按评价时段分: 利用积累的历史水质数据,揭示水质发展过程的回顾评价,根据近期水质监测数据,阐明水质当前状况的现状评价,和对拟建工程作水质影响分析的影响评价(又称预断评价)。
- 按水的用途分: 饮用水水质评价, 渔业用水水质评价, 工业用水水质评价, 农业用水水质评价, 游泳和风景游览水体的水质评价等。

#### 水质评价方法

有两大类,一类是以水质的物理化学参数的实测值为依据的评价方法;另一类是以水生物种群与水质的关系 为依据的生物学评价方法。

较多采用的是物理化学参数评价方法, 其中又分.

- 单项参数评价法, 即用某一参数的实测浓度代表值与水质标准对比, 判断水质的优劣或适用程度。
- 多项参数综合评价法: 即把选用的若干参数综合成一个概括的指数来评价水质, 又称指数评价法。指数评价法用两种指数, 即参数权重评分叠加型指数和参数相对质量叠加型指数。
  - 。参数权重评分叠加型指数的计算方法是,选定若干评价参数,按各项参数对水质影响的程度定出权系数,然后将各参数分成若干等级,按质量优劣评分,最后将各参数的评分相加,求出综合水质指数。数值大表示水质好,数值小表示水质差。用这种指数表示水质,方法简明,计算方便。
  - 。 参数相对质量叠加型指数的计算方法是,选定若干评价参数,把各参数的实际浓度与其相应的评价标准浓度相比,求出各参数的相对质量指数,然后求总和值。

根据生物与环境条件相适应的原理建立起来的生物学评价方法,通过观测水生物的受害症状或种群组成,可以反映出水环境质量的综合状况,因而既可对水环境质量作回顾评价,又可对拟建工程的生态效应作影响评价,是物理化学参数评价方法的补充。缺点是难确定水污染物的性质和含量。

#### 中国水质划分

按照《中华人民共和国地表水环境质量标准》,依据地表水水域环境功能和保护目标,我国水质按功能高低依次分为五类.

• I类: 主要适用于源头水、国家自然保护区。

- II 类:主要适用于集中式生活饮用水地表水源地一级保护区、珍稀水生生物栖息地、鱼虾类产卵场、仔稚幼鱼的索饵场等。
- III 类: 主要适用于集中式生活饮用水地表水源地二级保护区、鱼虾类越冬场、洄游通道、水产养殖区等渔业水域及游泳区。
- IV 类: 主要适用于一般工业用水区及人体非直接触的娱乐用水区。
- V类. 主要适用于农业用水区及一般景观要求水域。

其中, I 类水质良好, 地下水只需消毒处理, 地表水经简易净化处理(如过滤)、消毒后即可供生活饮用。 II 类水质受轻度污染, 经常规净化处理(如絮凝、沉淀、过滤、消毒等)后, 可供生活饮用。 III 类水质经过处理后也能供生活饮用。 IV 类以下水质恶劣, 不能作为饮用水源。

### 水质指标

- 物理性水质指标.
  - 。 感官物理性状指标。如温度、色度、嗅和味、浑浊度、透明度等。
  - 。 其他物理性状指标。如总固体、悬浮固体、溶解固体、可沉固体、电导率(电阻率)等。
- 化学性水质指标:
  - 。 一般的化学性水质指标。如 pH、碱度、硬度、各种阳离子、各种阴离子、总含盐量、一般有机物质等。
  - 。 有毒的化学性水质指标。如重金属、氧化物、多环芳烃、各种农药等。
  - 。 有关氧平衡的水质指标。如溶解氧 (DO) 、化学需氧量 (COD) 、生化需氧量 (BOD) 、总需氧量 (TOD) 等。

具体指标见《地表水环境质量标准》附录1。

# 30. 饮用水水质要求有哪些主要指标? 试分析实验室去离子水、超纯水和饮用纯净水、矿泉水的区别?

#### 主要指标

- 常规指标.
  - 。 微生物. 总大肠菌群、耐热大肠菌群、大肠埃希氏菌、菌落总数。
  - 。 毒理指标: 砷、镉、铬、铅、汞、硒、氰化物、氟化物、硝酸盐、三氯甲烷、四氯化碳、溴酸盐、甲醛、 亚氯酸盐、氯酸盐。
  - 。 化学指标: 色度、浑浊度、臭和味、肉眼可见物、pH、铝、铁、锰、铜、锌、氯化物、硫酸盐、溶解性 总固体、总硬度、耗氧量、挥发酚类。
  - 。 放射性.  $\beta \alpha$  放射性、 $\beta \beta$  放射性。
  - 。 消毒剂常规指标及要求: 消毒剂名称、与水接触时间、出厂水中限值、出厂水中余量、管网末梢水中余量 氯气及游离氯制剂、一氯胺、臭氧、总氯、二氧化氯。
- 非常规指标.
  - 。 微生物. 贾第鞭毛虫、隐孢子虫。
  - 。 毒理指标: 锑、钡、铍等金属, 氯化氢、一氯二溴甲烷等化学物质, 六六六、林丹等杀虫剂等。
  - 。 化学指标: 氨氮、硫化物、钠。

#### 区别

制备方法不同, 所含物质不同, 作用不同。

去离子水:将水通过阴阳离子交换树脂床,通过交换,去除水中阴、阳离子,所出水为去离子水,一般用于 化学实验室用水需要。去掉溶于水中的电解质物质。由于电解质溶于水中电离所产生的离子能增大水的导电能力,去离子水纯度自然用电导率来衡量。去离子水中可以含有不能电离的非电解质,如乙醇等。

蒸馏水.通过蒸馏,将水蒸气冷凝所制备的水,称蒸馏水。一般大型制水是通过锅炉产生的蒸气,再冷凝而得。去除电解质及与水沸点相差较大的非电解质为主,无法去除与水沸点相当的非电解质,纯度也用电导率衡量。

超纯水:去掉了水中的全部电解质与非电解质,也可以说是去掉了水中的全部非水物质,可以认为是纯净物。用电导率衡量。采用预处理、反渗透技术、超纯化处理以及后级处理四大步骤,多级过滤、高性能离子交换单元、超滤过滤器、紫外灯、除 TOC 装置等多种处理方法,电阻率方可达 18.25 MΩ·cm。这种水中除了水分子外,几乎没有杂质,没有细菌、病毒、含氯二恶英等有机物,也没有人体所需的矿物质微量元素,一饮用可能会析出人体中的离子。

纯净水:通过沙滤、活性炭吸附除味,再经反渗透膜过滤,去除离子后的水,又称纯净水、太空水(航天技术中水的再生利用技术)。标准见食品卫生标准中《纯净水卫生标准》。

矿泉水: 地下深处自然涌出的泉水或者采集而出的未受污染的地下矿水, 含有很多对人体有益的微量元素和可溶性矿物质, 在地下内部循环形成, 不经蒸馏、反渗透等过程。

# 参考文献

- [1] 蒋展鹏, 杨宏伟. 环境工程学 [M]. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2013.
- [2] 戴树桂. 环境化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1997.
- [3] 薛志欣, 杨桂朋, 夏延致. 水环境腐殖质的光化学研究进展 [J]. 海洋科学, 2008, 32(11): 74-79.
- [4] 维基百科编者. 腐殖质 [G/OL]. 维基百科, (2017-12-31) [2019-11-22]. https://zh.wikipedia.org/w/index.php?title=%E8%85%90%E6%AE%96%E8%B4%A8&oldid=47606346.
- [5] 王霞, 仇启善. 水环境中重金属的存在形态和迁移转化规律综述 [J]. 内蒙古环境保护, 1998(02): 22-24.
- [6] 李莉, 张卫, 宋炜, 等. 重金属在水体中的存在形态及污染特征分析 [J]. 现代农业科技, 2010(01): 269+273.

